

SÉRIE A, N° 810.

N° D'ORDRE :
1603.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. N. R. DHAR,
Docteur ès Sciences de Londres.

1^{re} THÈSE. — COEFFICIENTS DE TEMPÉRATURE DES RÉACTIONS
CATALYSÉES ET NON CATALYSÉES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 Janvier 1919, devant la Commission d'Examen.

MM. G. URBAIN,	} <i>Président,</i>
J. PERRIN,	
M. GUICHARD,	

Examineurs.

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55

1918

SÉRIE A, n° 810.

N° D'ORDRE :
1603.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. N. R. DHAR,
Docteur ès Sciences de Londres.

1^{re} THÈSE. — COEFFICIENTS DE TEMPÉRATURE DES RÉACTIONS
CATALYSÉES ET NON CATALYSÉES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 Janvier 1919, devant la Commission d'Examen.

MM. G. URBAIN,	} <i>Président,</i>
J. PERRIN,	
M. GUICHARD,	

Examineurs.



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^e, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55

1918

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur ..	Mécan. analytique et Mécan. céleste.
Professeur honoraire...	P. PUISEUX.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	Gaston BONNIER.....	Botanique.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
Professeurs.....	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	Émile BORTOL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Mathématiques générales.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	LEBESGUE.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Histologie.
	N.....	Géométrie supérieure.
	N.....	Physiologie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
Professeurs adjoints...	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

PREMIÈRE THÈSE.

COEFFICIENTS DE TEMPÉRATURE DE RÉACTIONS CATALYSÉES ET NON CATALYSÉES.

INTRODUCTION.

Dans des publications antérieures (¹), j'ai étudié quelques cas de réactions induites. J'ai montré notamment qu'une solution de chlorure mercurique, dont on sait qu'elle est réduite par l'acide oxalique sous l'action de la lumière et qu'elle ne l'est pas dans l'obscurité, est réduite par ce réactif quand on lui ajoute une petite quantité d'un oxydant tel que le permanganate de potassium. Un semblable phénomène, où un réducteur ne devient actif qu'en présence d'une minime quantité d'un oxydant, est très fréquent. Il est remarquable qu'il se manifeste particulièrement dans les réactions sensibles à la lumière.

Pour expliquer le mécanisme de ces réactions induites

(¹) *Journ. chem. Soc.*, t. CXI, 1917, p. 690 et 707.

j'ai étudié, à des températures variées, la cinétique des réactions individuelles qui interviennent dans ces changements complexes.

Au début de mon étude, j'ai été frappé par le changement que produit, dans la valeur du coefficient de température, la présence d'un catalyseur. Pour expliquer ce fait curieux, j'ai systématiquement étudié le problème en détail et comparé la cinétique de plusieurs réactions à des températures différentes avec ou sans catalyseur.

L'un des premiers, Van't Hoff, appela l'attention sur ce fait plutôt remarquable que l'augmentation de la valeur du coefficient de vitesse pour une élévation de température de 10° est, dans la plupart des cas, dans la proportion de 1 à 2 ou de 1 à 3 pour une réaction thermique ou non actinique. La grande sensibilité d'une vitesse de réaction thermique par variation de température fait songer que vitesse et température sont peut-être dues à une cause commune, toutes deux étant des manifestations d'un certain mode de distribution d'énergie calorifique.

Depuis longtemps on a reconnu que l'accroissement de vitesse d'une réaction déduit de l'augmentation d'énergie cinétique de l'ensemble des molécules d'un système pour une certaine élévation de température (10° par exemple) est beaucoup trop faible, car dans le cas le plus favorable on le calcule de 20 pour 100 au lieu de 250 pour 100 observé.

Depuis les recherches classiques de Berthelot et Péan de Saint-Gilles (¹), divers savants ont tenté d'exprimer théoriquement l'effet de la température sur la vitesse des réactions.

Arrhénius (²) a donné une formule empirique du coef-

(¹) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 93, Paris, 1879.

(²) *Zeits. Phys. Chem.*, t. IV, 1889, p. 226.

ficient de température :

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{A}{RT^2},$$

où k est le coefficient de vitesse, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et A une constante qui change avec la réaction étudiée.

Récemment le regretté Marcelin ⁽¹⁾ a déduit la formule établie empiriquement par Arrhénius de considérations thermodynamiques basées sur le calcul des probabilités :

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{E}{RT^2},$$

où k , R et T ont les significations déjà indiquées et où E désigne ce que Marcelin appelle l'énergie critique.

Depuis, Rice ⁽²⁾ a complété les calculs de Marcelin pour arriver à la formule suivante :

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{V_c - V_m + \frac{1}{2} RT}{RT^2},$$

dans laquelle V_m représente l'énergie potentielle moyenne et V_c l'énergie critique.

Ces savants se sont uniquement préoccupés de la variation de vitesse avec la température sans se soucier de l'influence possible des catalyseurs sur cette variation de vitesse.

Or, une catalyse chimique aussi bien qu'une catalyse photochimique positive se traduisent toutes deux par une accélération de vitesse de réaction à température constante ; on peut, en système homogène, en attribuer la cause à quelque modification interne peut-être

⁽¹⁾ *Thèse*, Paris, 1914.

⁽²⁾ *Brit. Assoc. Report*, 1915, p. 397.

identique des molécules prenant part à la réaction.

Il ne semble donc pas déraisonnable de penser que les effets de la température, de la lumière et d'un catalyseur chimique sur une réaction sont intimement liés et peut-être identiques en nature. C'est l'idée directrice de la première partie de ce travail.

On peut, en effet, en reprenant l'hypothèse des molécules actives qu'Arrhénius fit dès 1889 et en l'étendant à des réactions faites en présence de catalyseurs, en déduire des conclusions intéressantes.

Arrhénius formula que l'augmentation de vitesse avec la température d'une réaction chimique qui a lieu en solution, ne peut pas être expliquée par un changement de propriétés physiques de la solution avec la température, et fit cette hypothèse que l'effet de la température peut être imputé à l'existence d'un équilibre entre des molécules ACTIVES et INACTIVES, cet équilibre étant sensible aux changements de température. Arrhénius admet que l'action chimique a lieu seulement entre les molécules actives. Par conséquent, une élévation de température faisant naître un plus grand nombre de molécules actives, la vitesse de réaction est très supérieure à celle que l'on pourrait calculer du seul point de vue cinétique (¹).

Donc, en admettant l'existence de ces molécules actives et inactives, il en résulte qu'un catalyseur positif tel que H^o ou OH' agit simplement en modifiant cet équilibre dans le même sens qu'une élévation de température.

Si la conclusion ci-dessus, que le catalyseur modifie l'équilibre, est exacte, on peut la contrôler sur-le-champ en déterminant les vitesses de réaction à des

(¹) Voir le bel article de M. A. JOB, *Sur la mobilité chimique* (*Rev. métaph. et morale*, 1911, p. 884).

températures différentes et pour des quantités différentes de catalyseur.

Car, si l'addition du catalyseur modifie cet équilibre entre la forme active et inactive, on peut concevoir qu'une quantité suffisante de catalyseur pourra être ajoutée pour transformer une quantité relativement grande de molécules inactives en molécules actives lorsque le catalyseur est positif et de molécules actives en molécules inactives lorsque le catalyseur est négatif.

Il s'ensuivrait alors, en déterminant le coefficient de température, que lorsqu'il y aurait une grande quantité de catalyseur positif, ce coefficient de température serait inférieur à celui observé quand la réaction n'est pas catalysée ou l'est faiblement, et qu'inversement le coefficient de température doit être élevé en présence d'un catalyseur négatif. Ces raisonnements supposent qu'on néglige les phénomènes de viscosité, qui, en général, sont très petits.

D'ailleurs, en reprenant les raisonnements qui ont permis à Rice d'établir sa formule et de les adapter au cas d'une réaction effectuée en présence de catalyseurs positifs, je me suis rendu compte que l'expression $V_c - V_m$ est plus petite dans ce cas qu'en l'absence de catalyseur; et que, inversement, $V_c - V_m$ devient plus grand avec une réaction catalysée négativement.

Au point de vue expérimental, des expériences avaient été faites en ce sens notamment par Bredig ⁽¹⁾, Slator ⁽²⁾, Goldschmidt ⁽³⁾, Von Halban ⁽⁴⁾, etc., sans qu'aucun de ces auteurs ait tiré de conclusions.

Le présent travail a précisément pour objet de véri-

⁽¹⁾ *Zeits. Phys. Chem.*, t. XLVI, 1903, p. 502.

⁽²⁾ *Ibid.*, t. XLV, 1903, p. 513.

⁽³⁾ *Ibid.*, t. XLVIII, 1904, p. 424.

⁽⁴⁾ *Ibid.*, t. LXVII, 1909, p. 129.

fier expérimentalement les conclusions théoriques auxquelles je suis parvenu précédemment dans une vingtaine de cas particuliers.

Toutes les réactions que j'ai étudiées sont des réactions d'oxydation et les catalyseurs employés sont :

- 1° Des catalyseurs chimiques, positifs et négatifs ;
- 2° Des catalyseurs photochimiques (lumière).



PREMIÈRE PARTIE.

CATALYSEURS CHIMIQUES.

CHAPITRE I.

ACIDE OXALIQUE ET ACIDE CHROMIQUE.

I. SANS CATALYSEUR. — Des volumes mesurés de solutions de concentration connue d'acide oxalique et d'acide chromique qui avaient été, au préalable, amenés à une température connue dans un thermostat, ont été mélangés rapidement et le temps fut marqué. A des intervalles de temps définis, des volumes mesurés furent retirés au moyen de pipettes calibrées. L'acide chromique n'ayant pas réagi fut titré en dosant l'iode libéré par addition d'un excès d'iodure de potassium en solution chlorhydrique par une solution d'hyposulfite de sodium de titre connu $\left(\frac{N}{60}\right)$.

Ordre de la réaction. — La vitesse de la réaction peut être représentée par une équation de la forme

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1^m c_2^n,$$

où c_1 et c_2 représentent respectivement la concentration des acides chromique et oxalique.

Détermination de m. — Dans cette expérience, comme dans toutes celles qui figurent dans ce travail, on a tou-

jours pris un grand excès de réducteur (ici acide oxalique), de sorte que sa concentration peut être considérée comme pratiquement constante pendant le cours de la réaction. Donc l'équation de vitesse prend la forme suivante :

$$-\frac{dc_1}{dt} = (kc_2^n)c_1^m = k_1c_1^m,$$

où $k_1 = kc_2^n$ et k_1 est constant puisque c_2 l'est.

L'ordre de la réaction dans les conditions spécifiées est donc donné par la valeur de m .

Les résultats enregistrés dans les quatre Tableaux suivants ont été tous obtenus à 25°.

TABLEAU I.

	$\frac{N}{5} \text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4$	et	$\frac{N}{100} \text{H}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$	
t (¹).	$a - x$ (²).		k_1 (³).	
0.....	31,3		»	
8.....	21,7		0,0198	
17.....	14,45		0,0197	
33.....	6,95		0,0198	
43,5.....	4,25		0,0199	
70,5.....	1,25		0,0198	
	Moyenne :		0,0198	

TABLEAU II.

	$\frac{3N}{20} \text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4$	et	$\frac{N}{100} \text{H}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$	
t .	$a - x$.		k_1 .	
0.....	31,3		»	
20.....	20,5		0,00919	
38.....	14,0		0,00919	
50.....	10,9		0,00916	
67.....	7,65		0,00913	
89.....	4,9		0,00905	

(¹) t = temps en minutes.

(²) $a - x$ = centimètres cubes de $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 \left(\frac{N}{60} \right)$ proportionnel à $(a - x)$.

(³) $k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$.

TABLEAU III.

$\frac{N}{10} \text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4$ et $\frac{N}{100} \text{H}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$.		
t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	31,25	»
23.....	25,6	0,00376
52.....	20,4	0,00356
91.....	15,2	0,00344
127.....	11,85	0,00332
167.....	9,1	0,00320

TABLEAU IV.

$\frac{N}{20} \text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4$ et $\frac{N}{100} \text{H}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$.		
t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	34,6	»
156.....	27,8	0,000602
197.....	26,45	0,000592
354.....	21,95	0,000558
610.....	15,5	0,000515
1250.....	10,25	0,000422

Les Tableaux I et II, où l'on a un grand excès d'acide oxalique par rapport à l'acide chromique, donnent pour k_1 une excellente constance, qui montre que dans ces conditions la réaction est unimoléculaire ; mais les Tableaux III et surtout IV donnent des valeurs peu satisfaisantes pour la constance de k_1 alors que la proportion d'acide oxalique à celle d'acide chromique a diminué.

Détermination de n . — Voyons comment nous allons utiliser ces valeurs numériques de k_1 , pour déterminer n en appliquant la méthode d'isolation d'Ostwald. On a vu que l'équation $k_1 = kc_2^n$ où k est le coefficient de vitesse intrinsèque, c_2 la concentration de l'acide

oxalique et n , le nombre de molécules d'acide oxalique prenant part à la réaction. En supposant que k'_1 et k''_1 soient les valeurs de k_1 obtenues dans deux expériences, dans chacune desquelles la concentration initiale de l'acide chromique est la même, tandis que les concentrations de l'acide oxalique sont différentes, à savoir c'_2 et c''_2 , on obtient les équations suivantes :

$$k'_1 = k c_2'^n,$$

$$k''_1 = k c_2''^n,$$

d'où

$$n = \frac{\log \frac{k'_1}{k''_1}}{\log \frac{c'_2}{c''_2}}.$$

En comparant les Tableaux, on obtient les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Concentration de $H^2C^2O^4$.	$\frac{N}{5}$	$\frac{3N}{20}$	$\frac{N}{10}$	$\frac{N}{20}$
Valeur de k_1	0,0198	0,00916	0,00320	0,000422

(pour une même concentration en acide chromique).

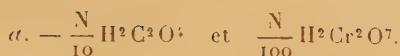
Il est évident que les valeurs de k_1 décroissent très vite comme la concentration de l'acide oxalique diminue. Les valeurs de n sont : 2,7 ; 2,65 ; 2,7 ; 2,65 ; 2,85 et 2,9. On voit que n est plus grand que 2,5 et approche de 3 ; nous adopterons ce nombre.

Par conséquent, la réaction entière est *quadrिमolecular*.

Les valeurs suivantes des coefficients de vitesse furent obtenues à différentes températures. Les valeurs calculées furent obtenues par la formule d'Arrhénus

$$\log \frac{k_1}{k_2} = A \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}.$$

A a été calculé en prenant les valeurs de k_1 à 25° et à 40°.



$$A = 5980.$$

Température.	k_1 (obs.).	k_1 (calc.).
25 ^o	0,00346	(0,00346)
40.....	0,00906	(0,00906)
50.....	0,0163	0,0163
60.....	0,0280	0,0281



$$A = 5995.$$

Température.	k_1 (obs.).	k_1 (calc.).
25 ^o	0,000566	(0,000566)
40.....	0,00149	(0,00149)
50.....	0,00272	0,00270
60.....	0,00472	0,00476

En appliquant l'équation de Van't Hoff

$$\log_{10} k = a + bt,$$

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b},$$

nous pouvons calculer le coefficient de température pour une élévation de 10^o.

A 25^o,

$$k = 0,00346;$$

à 40^o,

$$k = 0,00906;$$

d'où

$$b = 0,0277 \quad \text{et} \quad \frac{k_{t+10}}{k_t} = 1,90.$$

II. ÉTUDE DE LA RÉACTION PRÉCÉDENTE EN PRÉSENCE DU CATALYSEUR POSITIF : SULFATE DE MANGANESE. — J'ai observé que les sels de manganèse accélèrent la réaction d'une façon marquée ; mais dans ces

conditions la réaction n'est pas unimoléculaire vis-à-vis de l'acide chromique et l'ordre de la réaction est changé. L'ordre de la réaction est zéro en présence d'un excès d'acide oxalique comme on le voit par les Tableaux suivants :



A 25°.

$t.$	$a - x.$	k_1 (unimoléculaire).	$k_0 \left(\frac{x}{t} \right).$
0.....	33,3	»	»
20.....	30,28	0,00206	0,15
50.....	25,0	0,00249	0,16
78.....	20,65	0,00265	0,16
115.....	15,35	0,00292	0,16
144.....	10,4	0,00351	0,16
Moyenne :			0,16

A 40°.

$t.$	$a - x.$	k_1 (unimoléculaire).	$k_0 \left(\frac{x}{t} \right).$
0.....	33,3	»	»
8.....	27,25	0,0108	0,75
18.....	19,95	0,0123	0,74
27.....	14,2	0,0137	0,71
35.....	9,68	0,0153	0,68
45.....	4,9	0,0184	0,64
Moyenne :			0,70

D'où

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2,67.$$



A 0°.

$t.$	$a - x.$	k_1 (unimoléculaire).	$k_0 \left(\frac{x}{t} \right).$
0.....	33,3	»	»
60.....	26,9	0,00154	0,107
120.....	19,3	0,00195	0,117
175.....	14,05	0,00214	0,110
225.....	10,9	0,00215	0,100
275.....	8,0	0,00225	0,092
Moyenne :			0,105

A 23°.

$t.$	$a - x.$	k_1 (unimoléculaire).	$k_0 \left(\frac{x}{t} \right).$
0.....	33,3	»	»
4.....	27,5	0,0207	1,45
12.....	12,65	0,0350	1,72
16.....	7,8	0,0394	1,60
20.....	4,8	0,0420	1,42
Moyenne :			1,55

On en tire

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2,93.$$

On déduit de ces Tableaux les valeurs suivantes des coefficients de température : 2,93 pour une élévation de 10° entre 0° et 25° et 2,67 entre 25° et 40°. Nous voyons que, pour un même intervalle et dans les mêmes conditions de température, le coefficient de température de la même réaction, oxydation de l'acide oxalique par l'acide chromique, est plus grand en présence du catalyseur positif, sulfate de manganèse, qu'en l'absence de ce catalyseur, ce qui semblerait contredire les conclusions théoriques qui ont été développées précédem-

ment ; nous remarquerons toutefois que la contradiction n'est qu'apparente, car l'ordre de la réaction n'est pas le même dans les deux cas.

Je n'ai pas réussi d'ailleurs, pour cette réaction, à trouver d'autre catalyseur positif que le sulfate de manganèse. J'ai été plus heureux dans l'étude de la même réaction que j'ai pu catalyser négativement en présence d'acide sulfurique, d'acide molybdique, molybdate d'ammoniaque et d'acide borique ; car l'ordre de la réaction n'a pas été troublé par ces catalyseurs.

III. ÉTUDE DE LA RÉACTION EN PRÉSENCE DES CATALYSEURS NÉGATIFS. — *a. Acide sulfurique :*



A 25°.

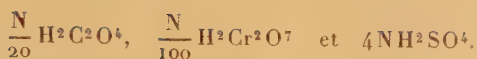
$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	30,35	»
90.....	22,27	0,00149
185.....	16,8	0,00139
300.....	12,50	0,00133
Moyenne :		0,00140

A 40°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	30,3	»
21.....	22,25	0,00638
41.....	17,50	0,00581
67.....	12,90	0,00553
Moyenne :		0,00591

On en tire :

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2,61.$$



A 25°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	30,35	»
190.....	25,55	0,000393
335.....	22,85	0,000347
500.....	20,7	0,000332
	Moyenne :	<u>0,000357</u>

A 40°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	30,3	»
32.....	26,4	0,00186
75.....	23,0	0,00160
135.....	19,4	0,00143
200.....	16,2	<u>0,00136</u>
	Moyenne :	0,00156

D'où

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2,67.$$

Voici le résumé des résultats obtenus avec $\frac{N}{20}$ acide oxalique et $\frac{N}{100}$ acide chromique et des concentrations diverses d'acide sulfurique :

	I.	II.	III.	IV.
Concentration de H^2SO^4	0	$\frac{3N}{5}$	$\frac{8N}{5}$	4N
$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	1,90	2,18	2,34	2,67

On voit que le coefficient de température se trouve augmenté par la présence du catalyseur négatif, l'acide sulfurique.

b. Acide molybdique :



Avec une solution (0,0063 Molar) d'acide molybdique.

A 25°.

<i>t.</i>	<i>a — x.</i>	<i>k₁.</i>
0.....	30,2	»
133.....	17,4	0,00180
200.....	13,4	0,00176
285.....	10,1	0,00160
	Moyenne :	0,00172

A 40°.

<i>t.</i>	<i>a — x.</i>	<i>k₁.</i>
0.....	30,15	»
41.....	18,55	0,00514
80.....	12,35	0,00482
118.....	8,6	0,00462
	Moyenne :	0,00486

On en tire

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 1,99.$$

Avec une solution (0,01367 Molar) d'acide molybdique.

A 25°.

<i>t.</i>	<i>a — x.</i>	<i>k₁.</i>
0.....	32,3	»
222.....	20,25	0,00091
492.....	12,3	0,00085
592.....	10,5	0,00082
	Moyenne :	0,00086

A 40°.

<i>t.</i>	<i>a — x.</i>	<i>k₁.</i>
0.....	32,25	»
51.....	23,2	0,00280
120.....	16,05	0,00253
235.....	9,7	0,00222
	Moyenne :	0,00252

D'où

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2,05.$$

Résumé des résultats obtenus avec $\frac{N}{10}$ acide oxalique
et $\frac{N}{100}$ acide chromique :

	I.	II.	III.	IV.
Concentration d'acide molybdique.....	0	0,0063	0,0082	0,01367
k_1 à 25°.....	0,00353	0,00173	0,00145	0,00086
$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	1,92	1,99	2,0	2,05

On voit que le coefficient de température se trouve augmenté par la présence du catalyseur négatif, l'acide molybdique.

c. *Molybdate d'ammonium* :



Avec une solution (0,000463 Molar) de molybdate
d'ammonium.

A 25°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	30,35	»
70.....	20,15	0,00254
90.....	18,2	0,00246
184.....	11,2	0,00235
	Moyenne :	0,00245

A 40°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	30,3	»
20.....	21,85	0,00709
45.....	14,8	0,00691
70.....	10,4	0,00663
	Moyenne :	0,00688

D.

On en tire

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 1,99.$$

Avec une solution (0,002315 Molar) de molybdate d'ammonium.

A 25°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	30,35	»
106.....	25,0	0,000794
263.....	19,0	0,000773
420.....	15,0	0,000730
Moyenne :		0,000766

A 40°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	30,3	»
40.....	24,2	0,00244
90.....	18,8	0,00230
135.....	15,5	0,00216
Moyenne :		0,00230

D'où

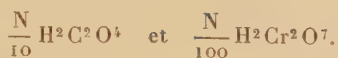
$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2,08.$$

Résumé des résultats obtenus avec $\frac{N}{10}$ acide oxalique
et $\frac{N}{100}$ acide chromique :

	I.	II.	III.	IV.
Concentration de molyb- date d'ammonium....	0	0,000463	0,000926	0,002315
k_1 à 25°.....	0,00353	0,00245	0,00180	0,000766
$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	1,92	1,99	2,01	2,08

Dans ce cas aussi, on voit que le coefficient de température se trouve augmenté par la présence du catalyseur négatif, le molybdate d'ammonium.

d. Acide borique :



Avec 0,0358 Molar d'acide borique.

A 25°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	30,2	»
68.....	18,2	0,00323
93.....	15,25	0,00319
163.....	9,5	0,00308
Moyenne :		0,00317

A 40°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	30,2	»
21.....	19,4	0,00911
34.....	14,95	0,00895
54.....	10,3	0,00863
Moyenne :		0,00890

On en déduit

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 1,99.$$

Avec 0,432 Molar d'acide borique.

A 25°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	32,3	»
74.....	25,3	0,00143
167.....	18,9	0,00140
313.....	12,7	0,00130
Moyenne :		0,00138

A 40°.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	32,25	»
30.....	23,05	0,00486
55.....	18,0	0,00460
90.....	12,85	0,00444
	Moyenne :	0,00463

D'où

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2,24.$$

Résumé des résultats obtenus avec $\frac{N}{10}$ acide oxalique
et $\frac{N}{100}$ acide chromique et des concentrations diverses
d'acide borique :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Concentration d'acide borique.....	0	0,01434	0,0358	0,0716	0,216	0,432
k_1 à 25°.....	0,00353	0,00343	0,00317	0,00283	0,00207	0,00138
$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	1,92	1,95	1,99	2,0	2,11	2,24

Ces résultats montrent nettement qu'en présence de l'acide borique l'oxydation de l'acide oxalique par l'acide chromique est retardée et qu'elle a un coefficient de température plus élevé qu'en l'absence d'un catalyseur. En outre, plus grande est la concentration de l'acide borique, plus grand est le coefficient de température. Ceci s'accorde avec la déduction théorique.

CHAPITRE II.

ACIDE FORMIQUE ET ACIDE CHROMIQUE.

I. SANS CATALYSEUR. — L'acide formique est très lentement oxydé par l'acide chromique en l'absence de catalyseur.

Pour étudier la cinétique de cette réaction, j'ai utilisé la même méthode expérimentale que dans le cas précédent (iode libéré par l'acide chromique n'ayant pas réagi, dosé par l'hyposulfite de soude).

Les résultats enregistrés dans les six Tableaux suivants ont été tous obtenus à 25°.

TABLEAU I.

6,166 N. CH_2O_2 et $\frac{\text{N}}{30} \text{H}^2\text{Cr}^2\text{O}_7$.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	52,1	»
95.....	26,55	0,00308
135.....	19,95	0,00309
200.....	12,6	0,00308
275.....	7,4	0,00308
330.....	5,0	0,00308
Moyenne :		0,00308

TABLEAU II.

5,933 N. CH_2O_2 et $\frac{\text{N}}{30} \text{H}^2\text{Cr}^2\text{O}_7$.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	56,1	»
83.....	33,0	0,00277
130.....	24,75	0,00273
170.....	19,2	0,00274
277.....	13,3	0,0,275
Moyenne :		0,00275

TABLEAU III.



$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	52,1	»
135.....	45,15	0,000460
285.....	38,5	0,000460
525.....	29,65	0,000466
1416.....	11,55	0,000462
1817.....	7,6	0,000460
Moyenne :		0,000462

TABLEAU IV.



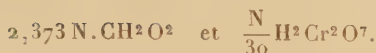
$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	55,4	»
155.....	47,8	0,000413
335.....	40,25	0,000412
555.....	32,8	0,000410
1360.....	15,2	0,000413
Moyenne :		0,000412

TABLEAU V.



$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	56,1	»
240.....	49,0	0,000245
475.....	42,9	0,000245
1375.....	26,6	0,000241
1907.....	19,0	0,000247
Moyenne :		0,000245

TABLEAU VI.



$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	56,1	»
247.....	49,5	0,000220
504.....	43,4	0,000221
1450.....	27,0	0,000219
1990.....	20,45	0,000220
	Moyenne :	0,000220

Les Tableaux I à VI, où l'on a un grand excès d'acide formique par rapport à l'acide chromique, donnent pour k_1 une excellente constance, qui montre que, dans ces conditions, la réaction est unimoléculaire.

En comparant les Tableaux précédents, on obtient les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Concentration de $\text{CH}_2\text{O}^2...$	6,166	5,933	3,083	2,966	2,466	2,373
Valeur de $k_1..$	0,00308	0,00275	0,000462	0,000412	0,000245	0,000220

(pour une même concentration d'acide chromique).

On voit que les valeurs de k_1 décroissent très vite avec la diminution de la concentration d'acide formique. Les valeurs de n déduites des Tableaux précédents par la méthode d'Ostwald sont : 2,7 ; 2,8 ; 2,75 ; 2,96 ; 2,8 ; 2,85 ; 2,96 ; 2,75 ; 2,84 ; 2,8 ; 2,75 ; 2,8 ; 2,75 ; 2,8 et 2,76. On voit que n est plus grand que 2,5 et voisin de 3 ; nous adopterons ce nombre.

Par conséquent, la réaction totale est *quadrिमoléculaire*.

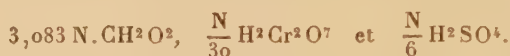
J'ai déterminé, en outre, les valeurs des coefficients de vitesse à différentes températures. Les valeurs cal-

culées ont été obtenues en appliquant la formule d'Arrhénius :

$$A = 6935.$$

Température.	k_1 (obs.).	k_1 (calc.).
25 ⁰	0,000412	(0,000412)
40.....	0,00123	0,00125
50.....	0,00250	(0,00250)
60.....	0,00479	0,00476

II. EFFET DU CATALYSEUR POSITIF : ACIDE SULFURIQUE. — J'ai réussi seulement par l'emploi d'acide sulfurique à catalyser positivement d'une façon marquée l'oxydation de l'acide formique par l'acide chromique et, dans ce cas, l'ordre de la réaction n'est pas changé, comme on le voit par les Tableaux suivants :



A 25°.

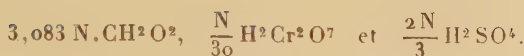
.	$a - x.$	$k_1.$
0.....	55,9	»
117,5.....	40,4	0,00120
219.....	30,8	0,00118
350.....	21,6	0,00118
462.....	15,6	0,00120
Moyenne :		0,00119

A 50°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	55,9	»
24.....	40,8	0,00570
44,3.....	31,2	0,00572
60.....	25,4	0,00571
90.....	17,1	0,00571
Moyenne :		0,00571

On en tire

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 1,87.$$



A 25°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	55,9	»
30.....	36,85	0,00603
50.....	27,9	0,00603
80.....	18,4	0,00603
100.....	13,95	0,00602
Moyenne :		0,00603

A 50°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	55,9	»
8.....	33,2	0,0283
15.....	21,2	0,0281
22.....	13,4	0,0282
30.....	8,02	0,0281
Moyenne :		0,0282

D'où

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 1,84.$$

Résumé des résultats obtenus avec 3,083 N d'acide formique et $\frac{\text{N}}{30}$ d'acide chromique et concentrations diverses d'acide sulfurique :

Concentration	I.	II.	III.	IV.
de H ² SO ⁴ ..	0	$\frac{\text{N}}{6}$	$\frac{\text{N}}{3}$	$\frac{2\text{N}}{3}$
k_1 à 25°.....	0,000462	0,00119	0,00262	0,00603
$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	2,03	1,87	1,86	1,84

On voit que le coefficient de température est abaissé par la présence du catalyseur positif, acide sulfurique et, en outre, que l'effet accélérant de l'acide sulfurique, sur la vitesse augmente plus rapidement que la concentration du catalyseur; et si l'on trace la courbe du phénomène : en abscisses les concentrations de l'acide sulfurique et en ordonnées les coefficients de vitesse, on obtient une courbe exponentielle.

J'ai d'ailleurs fait une série analogue à la précédente, mais à des concentrations d'acide formique et d'acide sulfurique différentes.

Dans chacun des cas suivants, une quantité de solution $\frac{N}{30}$ d'acide chromique fut employée.

Concentration		k (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
de $HCOOH$.	de H^2SO^4 .	à 25°.	à 50°.	
1,233 N	0	0,000055	0,000330	2,04
1,233	$\frac{N}{6}$	0,000348	0,00162	1,85
1,233	$\frac{N}{3}$	0,000766	0,00358	1,84
1,233	$\frac{3N}{5}$	0,00161	0,00724	1,82
0,616	0	0,0000092	0,000055	2,04
0,616	$\frac{N}{6}$	0,000144	0,000673	1,85
0,616	$\frac{N}{3}$	0,000320	0,00148	1,84
0,616	$\frac{2N}{3}$	0,000748	0,00340	1,83

Concentration		k (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
de HCO OH.	de H ² SO ⁴ .	à 25°.	à 40°.	
1,186 N	0	0,0000515	0,000154	2,07
1,186	$\frac{N}{5}$	0,000304	0,000802	1,91
1,186	$\frac{3N}{5}$	0,00122	0,00317	1,89
1,186	$\frac{6N}{5}$	0,00373	0,00948	1,85
0,593	0	0,0000084	0,0000251	2,07
0,593	$\frac{N}{3}$	0,000253	0,000662	1,90
0,593	$\frac{19N}{5}$	0,00112	0,00291	1,88

Ces résultats montrent, plus nettement encore que ceux de la première série, qu'en présence de l'acide sulfurique, l'oxydation de l'acide formique par l'acide chromique est vivement accélérée et qu'elle a un coefficient de température moins élevé qu'en l'absence de catalyseur ; en outre, plus grande est la concentration de l'acide sulfurique, plus grand est l'abaissement. Ceci est en accord avec la déduction théorique.

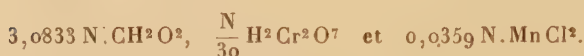
On sait que l'acide molybdique est un catalyseur positif puissant dans quelques réactions d'oxydation ; il était donc intéressant de rechercher l'effet de ce réactif sur l'oxydation de l'acide formique par l'acide chromique ; les résultats qui suivent montrent qu'ici l'effet catalysant est très petit.



Concentration d'acide molybdique.	k_1 (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
	à 25°.	à 40°.	
0.....	0,000412	0,00123	2,07
0,005.....	0,000416	0,00125	2,08

III. EFFET DE CATALYSEURS NÉGATIFS : SELS DE MANGANÈSE. — On a vu que les sels de manganèse accélèrent d'une façon marquée l'oxydation de l'acide oxalique par l'acide chromique. On observe, par contre, que l'oxydation de l'acide formique par l'acide chromique est très retardée par la présence de sels de manganèse.

De plus, en présence de sels de manganèse, l'ordre de la réaction n'est pas changé, comme on le voit par les Tableaux suivants :



A 28°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	53,9	»
267.....	48,55	0,000170
575.....	43,15	0,000168
1493.....	30,15	0,000169
Moyenne :		0,000169

A 40°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	53,8	»
175.....	43,5	0,000527
370.....	34,3	0,000528
493.....	29,5	0,000529
Moyenne :		0,000528

On en déduit

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2,14.$$

3,6833 N. CH_2O_2 , $\frac{\text{N}}{30}\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et 0,718 N. MnCl_2 .

A 23°.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	55,0	»
315.....	44,2	0,000302
523.....	38,25	0,000301
1452.....	20,15	0,000300
Moyenne :		0,000301

A 40°.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	55	»
158.....	39	0,000946
277.....	30,1	0,000945
399.....	23,1	0,000944
Moyenne :		0,000945

D'où

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2,14.$$

Le résumé suivant montre les résultats obtenus en présence de quantités croissantes de chlorure de manganèse agissant comme catalyseur négatif avec 3,683 N d'acide formique et $\frac{\text{N}}{30}$ d'acide chromique :

Concentration de MnCl_2 .	k_1 à 25°.	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$ (entre 25° et 40°).
0	0,000462	2,06
0,0018 N	0,000205	2,10
0,0090	0,000190	2,11
0,0179	0,000179	2,12
0,0359	0,000169	2,14
0,0718	0,000164	2,14
0,1795	0,000180	2,16
0,359	0,000207	2,15
0,718	0,000301	2,14

Ainsi le chlorure de manganèse retarde la réaction d'une façon marquée, même quand il est en faible proportion. Si la concentration du sel de manganèse augmente, le coefficient de vitesse passe par un minimum, puis augmente en même temps que la concentration du catalyseur. Cette action particulière du catalyseur dans les solutions relativement diluées (la concentration maxima employée est 0,718 N) se rencontre rarement. On voit de plus que le coefficient de température est ici peu augmenté en présence du catalyseur négatif, le chlorure de manganèse.

En outre, l'oxydation de l'acide formique par l'acide chromique est extrêmement sensible à l'influence des sels de manganèse comme le montre le Tableau suivant, où l'on a utilisé des solutions très diluées de sulfate de manganèse :

3,083 N d'acide formique et $\frac{N}{50}$ d'acide chromique.

	I.	II.	III.	IV.
Concentration				
de $MnSO_4$..	0	0,0000015 N	0,000015 N	0,00015 N
k_1 à 50°.....	0,00272	0,00264	0,00225	0,00154

En étudiant la cinétique des réactions dans cette recherche, j'ai toujours employé la méthode d'isolation d'Ostwald. Dans l'étude des réactions polymoléculaires, cette méthode offre plusieurs avantages. En augmentant la concentration de l'une des substances réagissantes nous pouvons augmenter la vitesse et la rendre mesurable, alors que sans cette précaution la réaction est trop lente pour qu'on puisse déterminer sa vitesse avec exactitude. C'est le cas de l'oxydation de l'acide formique par l'acide chromique.

De plus, lorsque l'une des substances réagissantes est en excès, sa concentration peut être considérée comme

constante et par conséquent la cinétique devient beaucoup plus simple. C'est ainsi que, bien que l'action de l'acide chromique sur l'acide formique donne lieu à une réaction quadrimoléculaire, elle donne, en présence d'un excès d'acide formique, une réaction monomoléculaire qui est très facile à suivre.

Afin d'étudier l'effet de la dilution sur le coefficient de température, les concentrations des substances réagissantes ont été très variées. Dans l'oxydation de l'acide formique les coefficients de température ont été déterminés en employant des concentrations différentes d'acide formique et une concentration définie d'acide chromique. J'ai observé que le coefficient de température ne change pas avec la concentration d'acide formique.

CHAPITRE III.

ACIDE PHOSPHOREUX ET ACIDE CHROMIQUE.

I. SANS CATALYSEUR. — Pour étudier la cinétique de cette réaction, j'ai utilisé la même méthode expérimentale que dans l'oxydation de l'acide oxalique.

Les résultats contenus dans les trois Tableaux suivants ont été obtenus à 25°.

TABLEAU I.

$\frac{5N}{18} \text{H}^3\text{PO}^3$	et	$\frac{N}{45} \text{H}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$.
t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	29,25	»
66.....	21,4	0,00205
135.....	15,4	0,00206
210.....	10,5	0,00208
290.....	7,2	0,00209
	Moyenne :	0,00207

TABLEAU II.



$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	29,25	»
32.....	20,0	0,00515
80.....	11,3	0,00516
130.....	6,35	0,00513
Moyenne :		0,00515

TABLEAU III.



$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	29,25	»
19.....	20,0	0,000867
55.....	9,75	0,000867
88.....	5,10	0,000862
Moyenne :		0,000865

Les Tableaux I, II et III, où l'on a un grand excès d'acide phosphoreux par rapport à l'acide chromique, donnent pour k_1 une excellente constance, qui montre que dans ces conditions la réaction est unimoléculaire.

En comparant les Tableaux, on obtient les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Concentration de H^3PO^3 ..	$\frac{5N}{18}$	$\frac{10N}{18}$	$\frac{15N}{18}$
Valeur de k_1	0,00207	0,00515	0,00865

On voit que les valeurs de k_1 croissent avec la concentration d'acide phosphoreux. Les valeurs de n relatives à l'acide phosphoreux, déterminées par la méthode d'Ostwald, sont 1,3 ; 1,3 et 1,4.

Cette valeur est plus grande que l'unité et voisine de 1,5 ; cette valeur de n est trop éloignée d'un nombre entier, pour que nous puissions en tirer des conclusions nettes quant à l'ordre de la réaction totale.

Afin d'étudier l'effet de la concentration de l'acide chromique, l'expérience suivante fut faite à 25°.

TABLEAU IV.

$\frac{10\text{ N}}{18} \text{H}^3\text{PO}^3$ et $\frac{2\text{ N}}{45} \text{H}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$.		
t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	29,25	»
25.....	22,0	0,00496
65.....	13,90	0,00498
90.....	10,30	0,00503
Moyenne :		0,00499

Si nous comparons les Tableaux II et IV, où l'on a la même concentration en acide phosphoreux, nous voyons que k_1 a des valeurs différentes (0,00515 et 0,00499) et qu'en outre le coefficient de vitesse k_1 diminue quand la concentration initiale de l'acide chromique augmente. Nous avons là une nouvelle preuve de la complexité de la réaction.

Pour déterminer le coefficient de température de la réaction, des mesures furent faites aussi à 40°. Les résultats en sont rapportés dans les Tableaux V, VI et VII :

TABLEAU V.

$\frac{5\text{ N}}{18} \text{H}^3\text{PO}^3$ et $\frac{\text{N}}{45} \text{H}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$.		
A 40°.		
t	$a - x$.	k_1 .
0.....	29,2	»
29.....	20,9	0,00501
59.....	14,75	0,00502
93.....	10,0	0,00500
138.....	5,9	0,00503
Moyenne :		0,00501

D'après le Tableau I, nous obtenons k_1 à $25^0 = 0,00207$;
on en tire :

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 1,80.$$

TABLEAU VI.

A 40^0 .



t .	$a - x$.	a_1 .
0.....	29,2	»
35.....	10,7	0,0124
50.....	7,05	0,0123
65.....	4,55	0,0124
80.....	2,88	0,0125
	Moyenne :	0,0124

Si l'on compare au Tableau II, où les mesures ont été faites à 25^0 et où les autres conditions sont les mêmes que dans le Tableau VI, on en déduit

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} (\text{entre } 25^0 \text{ et } 40^0) = 1,80.$$

TABLEAU VII.

A 40^0 .



t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	29,2	»
10.....	18,2	0,0205
20.....	11,3	0,0206
30.....	6,8	0,0210
40.....	3,95	0,0211
	Moyenne :	0,0208

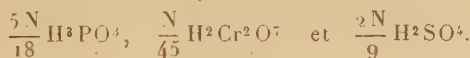
Ainsi nous obtenons

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} \text{ (entre } 25^\circ \text{ et } 40^\circ) = 1,80.$$

Ainsi, le coefficient de température de la vitesse de réaction d'oxydation de l'acide phosphoreux par l'acide chromique a la valeur 1,80 pour une élévation de 10° entre 25° et 40° , quelle que soit la concentration de l'acide phosphoreux. Donc, dans ce cas encore, la dilution ne semble pas affecter l'équilibre entre les molécules *actives* et *inactives*.

II. EFFET DU CATALYSEUR POSITIF : ACIDE SULFURIQUE. — L'effet de l'acide sulfurique fut étudié à des températures différentes et à des concentrations différentes de cet acide. Les résultats obtenus sont indiqués ci-dessous :

TABLEAU VIII.



A 25° .

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	29,25	»
50.....	21,15	0,00282
100.....	15,3	0,00281
151.....	10,95	0,00282
266.....	5,2	0,00282
Moyenne :		0,00282

A 40° .

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	29,2	»
20.....	21,5	0,00665
40.....	15,8	0,00667
65.....	10,8	0,00666
112.....	5,25	0,00663
Moyenne :		0,00665

On en tire

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} \text{ (entre } 25^\circ \text{ et } 40^\circ) = 1,77.$$

On voit qu'en présence de l'acide sulfurique la réaction est aussi unimoléculaire quand on a un excès d'acide phosphoreux. Si l'on calcule la valeur de n relative à la concentration de l'acide phosphoreux, en présence du catalyseur acide sulfurique, on trouve la même valeur $n = 1,4$ que celle trouvée précédemment en l'absence de catalyseur ; par conséquent, les réactions totales, bien que complexes au point de vue de l'ordre, seront néanmoins comparables.

Des expériences furent faites avec d'autres concentrations d'acide sulfurique comme accélérateur et les résultats suivants ont été obtenus :

TABLEAU IX.

Concentration de H^2SO^4 .	k_t (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
	à 25° .	à 40° .	
0.....	0,00207	0,00501	1,80
$\frac{2\text{N}}{9}$	0,00282	0,00665	1,77
$\frac{4\text{N}}{9}$	0,00351	0,00827	1,75
$\frac{10\text{N}}{9}$	0,00530	0,0122	1,74
$\frac{20\text{N}}{9}$	0,00859	0,0192	1,71
$\frac{30\text{N}}{9}$	0,0128	0,0286	1,70

De cet ensemble de résultats se dégagent les conclusions suivantes :

1° L'acide sulfurique accélère la réduction de l'acide

chromique par l'acide phosphoreux, mais moins toutefois que lors de la réduction par l'acide formique ;

2° Ce catalyseur positif abaisse le coefficient de température, mais assez faiblement puisque à la concentration d'environ 3 N. d'acide sulfurique l'abaissement n'est guère que de 5 pour 100.

III. CATALYSEUR NÉGATIF, CHLORURE DE MANGANESE. — Je n'ai trouvé que les sels de manganèse susceptibles de catalyser négativement cette réaction.

Afin de déterminer le coefficient de température en présence du catalyseur négatif, chlorure de manganèse, des mesures furent faites à 25° et à 40° avec des concentrations différentes de chlorure de manganèse. Les résultats sont enregistrés dans les Tableaux suivants :

TABLEAU X.

$\frac{5}{18}$ N H^3PO^3 , $\frac{1}{45}$ N $\text{H}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ et 0,0036 N. Mn Cl^2 .

A 25°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	29,25	»
120.....	23,1	0,00085
255.....	17,8	0,00085
538.....	10,2	0,00085
608.....	8,9	0,00085
	Moyenne :	0,00085

A 40°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	29,2	»
50.....	23,05	0,00206
112.....	17,35	0,00208
222.....	10,2	0,00206
259.....	8,5	0,00207
	Moyenne :	0,00207

D'où

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} \text{ (entre } 25^\circ \text{ et } 40^\circ) = 1,81.$$

On fit des expériences avec d'autres concentrations de chlorure de manganèse, et voici le résumé des résultats obtenus :

Concentration de Mn Cl ² . (Norm.)	k_t (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
	à 25°.	à 40°.	
0.....	0,00207	0,00501	1,80
0,00000144...	0,00180	0,00430	1,79
0,0000144....	0,00130	0,00312	1,80
0,000072.....	0,00112	0,00270	1,80
0,00072.....	0,00092	0,00223	1,80
0,0036.....	0,00085	0,00207	1,81
0,0072.....	0,00082	0,00202	1,82
0,036.....	0,00076	0,00196	1,88
0,072.....	0,00072	0,00194	1,94
0,36.....	0,00043	0,00168	2,13

D'après le Tableau précédent, on voit que le chlorure de manganèse même dans les solutions très diluées agit comme catalyseur négatif et que la réaction est extrêmement sensible à cette influence retardatrice, à tel point que 0,00000144 N. de chlorure de manganèse modifie d'une façon appréciable les coefficients de vitesse. En outre, l'effet de ce catalyseur augmente rapidement lorsque sa concentration augmente. On voit, de plus, que ce catalyseur négatif augmente le coefficient de température ; son action est beaucoup plus sensible que celle de l'acide sulfurique agissant comme catalyseur positif sur la même réaction.

CHAPITRE IV.

a. — FORMIATE DE SODIUM ET CHLORURE MERCURIQUE.

I. SANS CATALYSEUR. — J'ai d'abord étudié cette réaction en l'absence de catalyseur. Pour cela, des volumes mesurés, de formiate de sodium et de chlorure mercurique qui avaient été au préalable portés à une température connue dans un thermostat, ont été mélangés rapidement et le temps fut noté. A des intervalles de temps définis, des volumes mesurés furent retirés à l'aide d'une pipette à deux traits à laquelle est fixé un tampon de coton en dessous du trait inférieur pour retenir le chlorure mercurieux insoluble. Le chlorure mercurique n'ayant pas réagi y fut dosé en suivant un procédé indiqué dans Frésenius (*Analyse quantitative*, t. I, p. 275).

Il consiste à ajouter à la solution de chlorure mercurique à doser une quantité connue et en excès d'iodure de potassium; le précipité d'iodure mercurique qui tend à prendre naissance est redissous et il y a formation d'une solution à peine teintée en jaune d'iodo-mercurate de potassium; si maintenant on fait tomber goutte à goutte une solution titrée de chlorure mercurique dans cette solution, il y a production d'un précipité rouge d'iodure mercurique Hg I^2 dès que la quantité totale de chlorure mercurique présente dans la liqueur correspond à l'iodure de potassium suivant l'équation



Le chlorure mercurique à déterminer s'obtient par différence entre le chlorure mercurique total et celui qu'on a fait tomber par la burette.

Par des essais préalables, je me suis assuré que cette méthode donne des résultats corrects.

Les résultats sont contenus dans les Tableaux suivants :

TABLEAU I.

1,796 N. Na(CO²H) et $\frac{M}{15}$ HgCl².

A 23°.

<i>t.</i>	<i>a - x.</i>	<i>k₁.</i>
0.....	16,65	»
48.....	12,7	0,00245
75.....	11,1	0,00235
111.....	9,5	0,00220
160.....	7,8	0,00207
Moyenne :		<u>0,00227</u>

TABLEAU II.

1,374 N. Na(CO²H) et $\frac{M}{15}$ HgCl².

A 23°.

<i>t.</i>	<i>a - x.</i>	<i>k₁.</i>
0.....	16,65	»
70.....	12,5	0,00178
125.....	10,2	0,00170
168.....	8,8	0,00165
216.....	7,5	0,00165
Moyenne :		<u>0,00168</u>

A 40°.

<i>t.</i>	<i>a - x.</i>	<i>k₁.</i>
0.....	16,5	»
8,5.....	12,4	0,0150
14,0.....	10,6	0,0140
20.....	9,15	0,0130
25.....	8,1	0,0120
Moyenne :		<u>0,0136</u>

TABLEAU III.

0,898 N. Na(CO²H) et $\frac{M}{15}$ HgCl².

A 23°.

<i>t.</i>	<i>a — x.</i>	<i>k₁.</i>
0.....	16,65	»
105.....	12,45	0,00120
165.....	10,75	0,00115
250.....	8,95	0,00108
310.....	7,85	0,00105
Moyenne :		0,00112

A 40°.

<i>t.</i>	<i>a — x.</i>	<i>k₁.</i>
0.....	16,65	»
12.....	12,75	0,00965
22.....	10,5	0,00910
31,3.....	8,85	0,00877
37,5.....	7,9	0,00864
Moyenne :		0,00904

TABLEAU IV.

0,687 N. Na(CO²H) et $\frac{M}{15}$ HgCl².

A 23°.

<i>t.</i>	<i>a — x.</i>	<i>k₁.</i>
0.....	13,34	»
61.....	11,8	0,00087
150.....	9,9	0,00086
255.....	8,15	0,00084
550.....	4,9	0,00079
Moyenne :		0,00084

A 40°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	13,34	»
14.....	10,5	0,00743
28.....	8,6	0,00681
35.....	7,8	0,00666
56.....	6,0	0,00620
Moyenne :		0,00677

On voit que l'oxydation du formiate de sodium par le chlorure mercurique est une réaction unimoléculaire quand on a un excès de formiate de sodium.

En comparant les Tableaux, on obtient les résultats suivants pour la valeur de k_1 à 25° en fonction de la concentration en formiate :

	I.	II.	III.	IV.
Concentration de Na(CO ² H)...	1,796	1,374	0,898	0,687
k_1 à 25°.....	0,00227	0,00168	0,00112	0,00084

qui permettent d'en déduire les valeurs de n comme on a vu : 1,12 ; 1,02 ; 1,03 ; 0,95 ; 1,0 et 1,08. On voit que n est voisin de l'unité ; nous adopterons ce nombre.

Par conséquent, la réaction totale est *bimoléculaire*.

On remarquera que l'équation chimique



précédente correspond à une réaction trimoléculaire : alors que la cinétique nous met en présence d'une réaction bimoléculaire. Cette divergence, comme on le sait, se présente fréquemment.

Coefficient de température de la réaction. — Des Tableaux II, III et IV, en appliquant l'équation de Van't

Hoff, nous déduisons

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} \text{ (entre } 25^\circ \text{ et } 40^\circ) = 4,03.$$

Pour déterminer le coefficient de température entre 40° et 50° , j'ai pris une solution de formiate de sodium très diluée à cause des grandes vitesses qu'on obtiendrait à ces températures à des concentrations un peu élevées.

$$0,331 \text{ N. Na(CO}^2\text{H) et } \frac{\text{M}}{30} \text{ HgCl}_2.$$

A 40° .

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	8,32	»
42.....	6,3	0,00288
90.....	4,7	0,00276
139.....	3,5	0,00270
Moyenne :		0,00278

A 50° .

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	8,32	»
10.....	6,55	0,0104
25.....	4,65	0,0101
39.....	3,45	0,0098
Moyenne :		0,0101

On en tire

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 3,63.$$

La valeur de A obtenue en appliquant la formule d'Arrhénius est 12960. On voit que cette constante est environ le double de celle qu'on a dans la réduction de l'acide chromique par l'acide oxalique, ce qui indique un coefficient de température environ double.

II. ÉTUDE DE LA RÉACTION PRÉCÉDENTE EN PRÉSENCE DE CATALYSEURS. — Je n'ai pas réussi, pour cette réaction, à trouver un catalyseur positif, mais j'ai pu catalyser négativement cette réaction par les chlorures de manganèse, zinc, calcium, strontium et sodium.

De plus, l'ordre de la réaction, comme nous le verrons, n'est pas changé par la présence de ces catalyseurs.

Voici l'effet de catalyseurs négatifs :

a. Chlorure de manganèse :

$$0,898 \text{ N. Na (CO}^2\text{H et } \frac{\text{M}}{15} \text{ Hg Cl}^2.$$

Avec 0,4306 N. Mn Cl}^2.

A 25°.

<i>t.</i>	<i>a - x.</i>	<i>k</i> ₁ .
0.....	16,65	»
620.....	12,25	0,000214
1410.....	8,5	5,000207
1810.....	7,2	0,000261
Moyenne :		0,000207

A 40°.

<i>t.</i>	<i>a - x.</i>	<i>k</i> ₁ .
0.....	16,65	»
65.....	12,7	0,00181
114.....	10,45	0,00178
190.....	7,8	0,00174
Moyenne :		0,00178

On en tire

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 4,20.$$

Avec 1,7226 N. $MnCl^2$.

A 25°.

	$a - x$.	k_1 .
0.....	16,65	»
4312.....	12,8	0,000026
10254.....	9,25	0,000025
14340.....	7,3	0,000025
16340.....	6,5	0,000025
	Moyenne :	0,000025

A 40°.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	16,65	»
465.....	12,8	0,000245
933.....	9,9	0,000242
1320.....	8,0	0,000240
1530.....	7,15	0,000240
	Moyenne :	0,000242

D'où

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 4,54.$$

Résumé des résultats obtenus avec des concentrations diverses de chlorure de manganèse :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Concentration de $MnCl^2$.	0	0,1722	0,4306	0,8613	1,7226
k_1 à 25°.....	0,00112	0,000486	0,000207	0,000081	0,000025
$\frac{k_{t+10}}{k_t}$ (entre 25° et 40°).	4,02	4,06	4,20	4,42	4,54

On voit que le coefficient de température de l'oxydation du formiate de sodium par le chlorure mercurique augmente en présence du catalyseur négatif, chlorure de manganèse.

b. Chlorure de zinc :

0,898 N. $\text{Na}(\text{CO}^2\text{H})$ et $\frac{\text{M}}{15} \text{Hg Cl}^2$.

Avec 0,364 N. Zn Cl^2 .

A 25°.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	16,65	»
305.....	13,65	0,000283
553.....	11,65	0,000280
720.....	10,5	0,000278
1420.....	7,0	0,000265
Moyenne :		0,000276

A 40°.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	16,65	»
49.....	12,7	0,00240
72.....	11,2	0,00239
116.....	9,0	0,00230
152.....	7,5	0,00228
Moyenne :		0,00234

On en tire

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 4,16.$$

Avec 1,096 N. Zn Cl^2 .

A 25°.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	16,65	»
1465.....	13,1	0,000071
2820.....	10,55	0,000070
3960.....	8,8	0,000070
4945.....	7,5	0,000070
Moyenne :		0,000070

A 40°.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	16,65	»
115.....	13,95	0,000668
220.....	11,9	0,000663
540.....	7,35	0,000658
634.....	6,4	0,000655
Moyenne :		0,000661

D'où

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 4,46.$$

Résumé des résultats obtenus avec le chlorure de zinc :

	I.	II.	III.	IV.
Concentration de				
ZnCl ²	0	0,364	0,730	1,096
k_1 à 25°.....	0,00112	0,000276	0,000120	0,000070
k_1 à 40°.....	0,00904	0,00234	0,00108	0,000661
$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	4,02	4,16	4,32	4,46

On voit que le coefficient de température se trouve augmenté par la présence du catalyseur négatif, chlorure de zinc.

Les effets de Ca Cl², Sr Cl² et Na Cl sont contenus dans le Tableau suivant :



Concentration de chlorure.	k_1 (moyenne)		$\frac{k_{25^\circ}}{k_1}$
	à 25°.	à 40°.	
0,.....	0,00112	0,00904	4,09
0,4016 N. CaCl ² ..	0,000292	0,00246	4,13
0,8032 »	0,000444	0,00368	4,17
1,205 »	0,000080	0,000732	4,38
1,6066 »	0,000038	0,000332	4,49
3,2134 »	0,000020	0,000193	4,38
0,74 N. SrCl ² ..	0,000164	0,00141	4,20
1,48 »	0,000076	0,000698	4,39
0,4914 N. Na Cl..	0,000296	0,00246	4,09
0,7234 »	0,000230	0,00194	4,15
0,9826 »	0,000163	0,00138	4,16
1,685 »	0,000102	0,00083	4,21
1,4466 »	0,000114	0,00104	4,36

Tous ces chlorures retardent la réaction d'une façon marquée. Toutefois, pour des concentrations équivalentes, les effets des chlorures de zinc et de manganèse sont plus grands que ceux des trois autres chlorures.

De plus, ces résultats montrent très nettement qu'en présence de chlorures de zinc, manganèse, calcium, etc., la vitesse d'oxydation du formiate de sodium par le chlorure mercurique a un coefficient de température plus élevé qu'en l'absence de catalyseur. Ceci est en accord avec la déduction théorique faite précédemment.

b. — ACIDE FORMIQUE ET CHLORURE MERCURIQUE.

Je me suis proposé de voir si, au point de vue cinétique, la réduction du chlorure mercurique par l'acide formique était du même type que la réduction par le formiate de sodium.

La méthode expérimentale est la même que dans ce dernier cas.

Voici les résultats :



A 25°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	8,3	»
4500.....	7,25	0,0000131
12540.....	6,2	0,0000101
20890.....	5,65	0,0000080
Moyenne :		0,0000104

A 40°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	8,3	»
670.....	7,0	0,000110
1500.....	6,25	0,000082
2980.....	5,5	0,000060
Moyenne :		0,000084

D'où

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 4,02.$$

On voit d'abord qu'on a ici une médiocre constance pour k_1 dans l'hypothèse d'une réaction unimoléculaire ; il est aisé d'en comprendre la raison, car l'équation de réduction du chlorure mercurique par l'acide formique



montre que l'acide chlorhydrique est un produit de la réaction. Cet acide fort supprime l'ionisation de l'acide formique, qui est très faible : c'est la cause de la diminution du coefficient unimoléculaire de vitesse de la

réaction à mesure que la réaction s'avance, car nous verrons plus loin que la présence des ions formiques ($\text{H. COO}'$) accélère la réaction.

Voici le résumé des résultats obtenus :

	I.	II.	III.	IV.
Concentration de				
$\text{H. CO OH} \dots$	0,678	1,356	2,032	4,064
k_1 à $25^\circ \dots$	0,0000104	0,0000155	0,0000167	0,0000199
$\frac{k_{t+10}}{k_t}$ (entre 25°				
et $40^\circ \dots$	4,02	4,02	3,99	4,01

On voit que la vitesse de réduction du chlorure mercurique par l'acide formique est très inférieure à la vitesse de réduction du chlorure mercurique par le formiate de sodium de la même concentration.

De plus, le coefficient de vitesse n'augmente pas proportionnellement à la concentration de l'acide formique.

Les mesures de Novák (1) sur la conductibilité électrique et le point de congélation montrent qu'en doublant la concentration de l'acide formique on produit seulement dans les solutions une légère augmentation des ions formiques ($\text{H. COO}'$) conformément à la loi d'Ostwald $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = k$; et ceci est confirmé par des mesures de cinétique, qui montrent qu'en doublant la concentration de l'acide formique, on obtient seulement une petite augmentation du coefficient de vitesse. Ces mesures prouvent également que seuls les ions formiques sont actifs dans la réduction du chlorure mercurique, l'acide formique non dissocié étant inactif. De plus, le coefficient de température de cette réaction est 4,02 entre 25° et 40° , c'est-à-dire le même que celui

(1) *Phil. Mag.*, 5^e série, t. XLVI, 1897, p. 9.

obtenu dans la réduction du chlorure mercurique par le formiate de sodium ; ceci montre que les procédés de réduction du chlorure mercurique par le formiate de sodium et l'acide formique sont identiques.

D'autre part, j'ai déjà prouvé que l'oxydation de l'acide formique par l'acide chromique est une réaction quadrimoléculaire. En outre, dans cette dernière réaction, ce sont, au contraire, les molécules entières qui, seules, sont actives ; car, comme je l'ai constaté, on n'a pas de réduction du bichromate de potassium par le formiate de sodium en solution. Si l'on remarque, de plus, que le coefficient de température entre 25° et 40° est ici 2,07, alors qu'il est 4,02 pour le même intervalle dans la réduction du chlorure mercurique par l'acide formique où le formiate de sodium, on voit combien la nature de l'oxydant mis en présence d'un même réducteur est susceptible de modifier profondément l'allure chimique et cinétique de la réaction d'oxydation.

CHAPITRE V.

FORMIATE DE SODIUM ET IODE.

I. SANS CATALYSEUR. — On utilise l'iode dissous dans la solution d'iodure de potassium. Après chaque expérience, pour titrer l'iode qui n'a pas réagi, on ajoute la solution à de l'eau distillée refroidie par la glace et l'iode a été dosé immédiatement par du thiosulfate de sodium de titre connu.

TABLEAU I.

0,666 N. Na(CO²H), 0,033 N. I et 0,108 N. KI.

A 23°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	39,5	»
10.....	32,7	0,00821
25.....	24,75	0,00812
52.....	15,85	0,00762
78.....	10,65	0,00729
Moyenne :		0,00781

A 33°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	39,5	»
4.....	29,3	0,0325
10.....	19,0	0,0318
15.....	13,55	0,0310
20.....	10,05	0,0298
Moyenne :		0,0313

On en tire

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 1,01.$$

TABLEAU II.

0,333 N. Na(CO²H), 0,033 N. I et 0,108 N. KI.

A 23°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	39,5	»
30.....	29,7	0,00412
71.....	21,2	0,00380
106.....	16,2	0,00365
130.....	13,6	0,00356
Moyenne :		0,00378

TABLEAU III.

0,166N. Na(CO²H), 0,033N. I et 0,108N. KI.

A 25°.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	39,5	»
50.....	31,5	0,00196
100.....	25,3	0,00193
140.....	21,5	0,00188
201.....	17,15	0,00180
285.....	12,6	0,00174
Moyenne :		0,00186

TABLEAU IV.

0,083N. Na(CO²H), 0,033N. I et 0,108N. KI.

A 25°.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	39,5	»
100.....	32,95	0,000790
200.....	27,7	0,000770
390.....	20,0	0,000758
520.....	16,1	0,000750
Moyenne :		0,000767

On voit que l'oxydation du formiate de sodium par l'iode est une réaction unimoléculaire quand on a un excès de formiate de sodium :

	I.	II.	III.	IV.
Concentration de Na(CO ² H).....	0,666	0,333	0,166	0,083
k_1 à 25°.....	0,00781	0,00378	0,00186	0,000767

Les valeurs de n calculées sont : 1,04 ; 1,03 ; 1,01 ; 1,02 ; 0,99 et 0,97. On voit que n est voisin de l'unité.

Par conséquent, la réaction totale est *bimoléculaire*.

II. ÉTUDE DE LA RÉACTION PRÉCÉDENTE EN PRÉSENCE D'UN CATALYSEUR. — Il ne m'a pas été possible de rencontrer un catalyseur positif de cette réaction, seul l'iodure de potassium parmi les nombreux corps essayés a offert nettement le caractère d'un catalyseur négatif de cette réaction.

L'iodure de potassium ou plutôt les ions iode (I') retardent la réaction d'une façon marquée; les vitesses ont été mesurées pour des concentrations différentes d'iodure de potassium et à des températures variées et les résultats suivants ont été obtenus :

0,166 N. $Na(CO^2H)$ et 0,0176 N. I.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Concentration de KI.	0,069 N.	0,087 N.	0,398 N.	0,618 N.	1,278 N.
k_1 à 25°.	0,00297	0,000647	0,000470	0,000320	0,000173
$\frac{k_{35^\circ}}{k_{25^\circ}}$	4,01	4,19	4,13	4,11	4,02

0,166 N. $Na(CO^2H)$ et 0,0088 N. I.

Concentration de KI.	k_1 (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
	à 25°.	à 35°.	
0,034 N.	0,00556	0,0229	4,10
0,364	0,000520	0,00211	4,06
1,19	0,000205	0,000833	4,06
3,14	0,000112	0,000413	3,69

0,0667 N. $Na(CO^2H)$ et 0,0088 N. I.

Concentration de KI.	k_1 (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
	à 25°.	à 50°.	
0,034 N.	0,00212	0,0654	3,95
0,81	0,000111	0,00342	3,93
1,19	0,0000804	0,00242	3,90
1,97	0,0000573	0,00152	3,71

Dans l'oxydation du formiate de sodium par l'iode, l'iodure de potassium retarde la réaction, mais pratiquement le coefficient de température ne change pas même lorsque la réaction est très retardée par l'iodure de potassium. Ceci est probablement dû à la raison suivante. Les résultats ci-dessous furent obtenus d'après le travail de Taylor (1) sur la viscosité des solutions aqueuses :

Température.	Viscosité	
	de N. KI.	de l'eau.
0.....	0,854	1,000
15.....	0,583	0,640
25.....	0,467	0,501

Le rapport de la viscosité de l'eau à 25° et 15° est 0,783, tandis que celui de N. KI est 0,801. On sait d'ailleurs que, plus grande est la viscosité, plus petit est le coefficient de vitesse d'une réaction.

Pour une même élévation de température la viscosité diminuant moins dans une solution d'iodure de potassium que dans l'eau et de moins en moins à mesure qu'augmente la concentration de l'iodure, il en résulte une augmentation du coefficient de température dans le sens des concentrations croissantes, que ne compense pas l'accroissement de la proportion de molécules actives dû à l'élévation de température.

(1) *Proc. Roy. Soc. Edinb.*, t. XXV, 1905, p. 231; t. XXVIII, 1908, p. 461.

CHAPITRE VI.

FORMIATE DE SODIUM ET NITRATE D'ARGENT.

I. SANS CATALYSEUR. — Le procédé expérimental suivi est semblable à celui qui a été utilisé dans l'étude de l'oxydation du formiate de sodium par le chlorure mercurique. A des intervalles de temps définis, des volumes mesurés du mélange ont été retirés au moyen d'une pipette à deux traits à laquelle est fixé un tampon de coton pour retenir l'argent formé, et ajoutés à un excès de solution titrée de chlorure de sodium. L'excès de chlorure a alors été dosé par du nitrate d'argent de titre connu, en employant du chromate de potassium comme indicateur. Le nitrate d'argent n'ayant pas réagi est ainsi estimé par différence.

Les ions hydrogène formés dans cette réaction



comme dans l'oxydation de formiate par le chlorure mercurique et par l'iode, retardent le progrès de la réaction. Pour éviter cette difficulté, on ajoute de l'acétate de sodium au mélange; j'ai vérifié au préalable que l'acétate de sodium ne catalyse pas la réaction.

TABLEAU I.

0,335N. Na(CO²H) et $\frac{\text{N}}{15}$ Ag NO³.

A 25°.

<i>t</i> .	<i>a</i> - <i>x</i> (¹).	<i>k</i> ₂ (bimoléculaire).	<i>k</i> ₁ (unimoléculaire).
0.....	13,3	»	»
162.....	11,2	0,0000869	0,000461
449.....	8,75	0,0000870	0,000405
800.....	6,9	0,0000871	0,000356
1355.....	5,2	0,0000866	0,000301
Moyenne :		0,0000869	

(¹) Ag NO³ (n'ayant pas réagi).

TABLEAU II.

0,898 N. Na(CO²H) et $\frac{N}{15}$ AgNO³.

A 25°.

<i>t.</i>	<i>a — x.</i>	<i>k₂.</i>
0.....	13,3	»
179.....	8,9	0,000208
365.....	6,6	0,000209
766.....	4,25	0,000208
1436.....	2,65	0,000210
Moyenne :		0,000209

A 40°.

<i>t.</i>	<i>a — x.</i>	<i>k₂.</i>
0.....	13,3	»
70.....	7,15	0,000916
182.....	4,15	0,000911
303.....	2,85	0,000910
528.....	1,8	0,000910
Moyenne :		0,000912

A 50°.

<i>t.</i>	<i>a — x.</i>	<i>k₂.</i>
0.....	13,3	»
19.....	8,5	0,00224
38.....	6,2	0,00227
64.....	4,55	0,00226
177.....	2,1	0,00227
Moyenne :		0,00226

TABLEAU III.

1,61 N. Na(CO²H) et $\frac{N}{15}$ Ag NO³.

A 25°.

<i>t.</i>	<i>a — x.</i>	<i>k₂.</i>
0.....	13,3	»
172.....	7,2	0,000370
327.....	5,1	0,000370
517.....	3,75	0,000370
1484.....	1,6	0,000370
Moyenne :		0,000370

A 40°.

<i>t.</i>	<i>a — x.</i>	<i>k₂.</i>
0.....	13,3	»
32.....	7,9	0,00161
82.....	4,8	0,00162
129.....	3,55	0,00161
Moyenne :		0,00161

A 50°.

<i>t.</i>	<i>a — x.</i>	<i>k₂.</i>
0.....	13,3	»
10,5.....	8,5	0,00404
18,5.....	6,65	0,00406
60,5.....	3,1	0,00409
Moyenne :		0,00406

Les Tableaux I, II et III, où l'on a un grand excès de formiate de sodium par rapport au nitrate d'argent, donnent une excellente constance pour *k₂*, dans l'hypothèse d'une réaction bimoléculaire.

En comparant les Tableaux, on obtient les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Concentration de formiate...	1,61	0,898	0,335
k_2 à 25°.....	0,000370	0,000209	0,0000868

On voit que les valeurs de k_2 croissent avec la concentration de formiate de sodium. Les valeurs de n déduites des Tableaux précédents par la méthode d'Ostwald sont : 1,09 ; 0,96 et 0,90. On voit que n est voisin de l'unité.

Par conséquent, l'oxydation du formiate de sodium par le nitrate d'argent est une réaction *trimoléculaire*.

Coefficient de température de la réaction. — Du Tableau II, nous avons

$$(k_2)_{25^\circ} = 0,000209;$$

$$(k_2)_{40^\circ} = 0,000912;$$

$$(k_2)_{50^\circ} = 0,00226.$$

En appliquant l'équation de Van't Hoff nous avons

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} \text{ (entre } 25^\circ \text{ et } 40^\circ) = 2,67$$

et

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} \text{ (entre } 40^\circ \text{ et } 50^\circ) = 2,48.$$

Si l'on emploie la formule d'Arrhénius on obtient les résultats suivants :

$t.$	k_2 (obs.).	k_2 (calc.).
25°.....	0,000209	(0,000209)
40°.....	0,000912	(0,000912)
50°.....	0,00226	0,00226

$$A = 9155.$$

II. ÉTUDE DE LA RÉACTION PRÉCÉDENTE EN PRÉSENCE DE CATALYSEURS NÉGATIFS. — Ici encore je n'ai

pu trouver de catalyseur positif, j'ai constaté d'ailleurs que les nitrates de zinc et de calcium catalysent négativement la réaction précédente.

a. Catalyseur négatif, nitrate de calcium. — Résumé des résultats obtenus :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Concentration de					
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0	0,813 N.	1,627 N.	2,44 N.	3,253 N.
k_2 à 25°	0,000209	0,000135	0,000109	0,000075	0,000060
k_2 à 40°	0,000912	0,000598	0,000502	0,000347	0,000295
$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	2,67	2,70	2,76	2,79	2,90

b. Catalyseur négatif, nitrate de zinc. — Voici les résultats obtenus :

	I.	II.	III.
Concentration de			
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0	1,157 N.	2,315 N.
k_2 à 25°	0,000209	0,0000529	0,0000222
k_2 à 40°	0,000912	0,000263	0,000110
$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	2,67	2,89	2,90

Ces résultats montrent nettement qu'en présence des nitrates de calcium et de zinc, l'oxydation du formiate de sodium par le nitrate d'argent a un coefficient de température plus élevé qu'en l'absence de catalyseur. Ceci est en accord avec la déduction théorique faite précédemment.



DEUXIÈME PARTIE.

CATALYSE PHOTOCHEMIQUE.

Parmi les réactions susceptibles d'être catalysées photochimiquement, j'ai étudié la réduction de l'acide chromique par le sulfate de quinine, l'oxydation de l'oxalate de potassium par l'iode et la réduction du chlorure mercurique par l'oxalate de potassium.

CHAPITRE I.

SULFATE DE QUININE ET ACIDE CHROMIQUE.

Goldberg (1) étudia la cinétique de la réaction d'oxydation du sulfate de quinine par l'acide chromique en milieu sulfurique, en présence de la lumière. La réaction est accélérée par la lumière.

J'ai alors étudié la même réaction dans l'obscurité, c'est-à-dire en l'absence du catalyseur en me plaçant par ailleurs, dans les mêmes conditions que ce savant.

Pour exclure la lumière, des bouteilles en « verre résistant » furent revêtues d'une couche épaisse d'émail « Club Black ». Cette substance arrête tout à fait la lumière et résiste assez bien à l'eau chaude. Les bouteilles furent placées dans un thermostat à une température connue et la quantité d'acide chromique qui

(1) *Zeits. Phys. Chem.*, t. XLI, 1902, p. 1.

resta non modifiée fut dosée iodométriquement de temps en temps.

L'acide sulfurique est ajouté pour éviter la formation d'un précipité.

TABLEAU I.

0,035 N. Sulfate de quinine, $\frac{N}{85} \text{H}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ et $\frac{30N}{17} \text{H}^2\text{SO}^4$.

A 25°.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	8,15	»
450.....	7,0	0,000150
1420.....	4,95	0,000152
3210.....	2,6	0,000154
Moyenne :		0,000152

A 60°.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	8,12	»
101.....	5,9	0,00137
187.....	4,5	0,00137
290.....	3,2	0,00139
Moyenne :		0,00138

On en tire

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 1,88.$$

J'ai modifié la concentration en acide sulfurique pour voir son influence.

TABLEAU II.

0,035 N. Sulfate de quinine, $\frac{N}{85} \text{H}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ et $\frac{60N}{17} \text{H}^2\text{SO}^4$.

A 25°.

t_1 .	$a - x$.	k_1 .
0.....	8,15	»
258.....	6,9	0,000281
540.....	5,75	0,000280
1590.....	2,9	0,000282
Moyenne :		0,000281

A 60°.

t .	$\alpha - x$.	k_1 .
0.....	8,12	»
43,5.....	6,3	0,00254
67.....	5,5	0,00252
100.....	4,5	0,00255
150.....	3,37	0,00254
	Moyenne :	0,00254

D'où

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} \text{ (entre } 25^\circ \text{ et } 60^\circ) = 1,87.$$

Ainsi l'acide sulfurique accélère la réaction, mais le coefficient de température n'est pas modifié.

Le coefficient de température observé dans l'obscurité pour une élévation de 10° est 1,88. En opérant en présence de la lumière, Goldberg a trouvé 1,04 pour le coefficient de température, nombre beaucoup plus petit. Je n'ai pas, non plus que ce savant, étudié l'ordre de la réaction ; il est vraisemblable que, comme cela se produit généralement, cet ordre n'est pas modifié en présence du catalyseur.

Quoi qu'il en soit, les résultats qui précèdent montrent que, dans ce cas particulier, la lumière, agissant comme catalyseur positif, abaisse d'environ 45 pour 100 la valeur du coefficient de température.

CHAPITRE II.

OXALATE DE POTASSIUM ET IODE.

Il y a quelques années (1), j'ai observé que l'iode peut très lentement oxyder les oxalates dans l'obscurité et

(1) *Proc. k. Akad. Wetens. Amsterdam*, t. XVI, 1916, p. 1097.

que cette réaction est grandement accélérée par la lumière. J'ai montré, en outre, que ce mélange d'iode et d'oxalate peut être employé pour mesurer avec exactitude l'intensité de lumière.

J'ai étudié la cinétique de cette réaction à la fois en présence de la lumière et dans l'obscurité.

L'équation du changement chimique est



I. ÉTUDE DE LA RÉACTION DANS L'OBSCURITÉ. — Pour éviter la lumière, j'ai utilisé le même dispositif expérimental que dans le cas précédent. Comme dans le cas d'oxydation du formiate de sodium par l'iode, de temps en temps, l'iode qui n'avait pas réagi était estimé par du thiosulfate de sodium.

Voici les résultats expérimentaux à 50° :

TABLEAU I.

1,5 N. $\text{K}^2\text{C}^2\text{O}^4$, 0,0088 N. I et 0,034 N. KI.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	14,37	»
90.....	9,24	0,00213
155.....	6,6	0,00218
220.....	4,7	0,00220
280.....	3,4	0,00223
Moyenne :		0,00218

TABLEAU II.

0,75 N. $\text{K}^2\text{C}^2\text{O}^4$, 0,0088 N. I et 0,034 N. KI.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	14,37	»
100.....	11,5	0,000967
200.....	8,0	0,000978
485.....	4,8	0,000981
Moyenne :		0,000975

TABLEAU III.

0,375 N. $K^2C^2O^4$, 0,0088 N. I et 0,034 N. KI.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	14,37	»
245.....	11,2	0,000442
500.....	8,5	0,000456
725.....	6,6	0,000466
	Moyenne :	0,000455

Les Tableaux I, II et III, où l'on a un grand excès d'oxalate de potassium par rapport à l'iode, donnent une assez bonne constance pour k_1 , calculé dans l'hypothèse d'une réaction unimoléculaire.

En comparant les Tableaux, on obtient les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Concentration d'oxalate de potassium.....	0,375 N.	0,75 N.	1,5 N.
k_1 à 50°,	0,000455	0,000975	0,00218

On voit que les valeurs de k_1 croissent avec la concentration d'oxalate de potassium. Les valeurs de n , relatives à l'oxalate de potassium, déterminées par la méthode d'Ostwald, sont : 1,1; 1,1 et 1,09. Cette valeur est voisine de l'unité.

Par conséquent, la réaction totale est *bimoléculaire*.

Pour déterminer le coefficient de température de la réaction dans l'obscurité, des mesures furent faites aussi à 25°, 40° et 60°. Les résultats en sont rapportés dans le Tableau IV.

TABLEAU IV.

1,5 N. $K^2C^2O^4$ 0,0088 N. I et 0,034 N. KI,

A 25°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	14,37	»
7015.....	10,8	0,0000177
12835.....	8,4	0,0000181
24000.....	4,95	0,0000193
Moyenne :		0,0000184

A 40°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	14,37	»
265.....	11,65	0,000343
520.....	9,35	0,000358
1270.....	4,9	0,000367
Moyenne :		0,000356

A 60°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	14,37	»
14.....	10,0	0,0113
31.....	6,25	0,0119
47.....	3,9	0,0121
Moyenne :		0,0118

En appliquant la formule d'Arrhénius, on obtient les résultats suivants :

$$A = 18355.$$

Température.	k_1 (obs.).	k_1 (calc.).
0°.....		
25.....	0,0000184	(0,0000184)
40.....	0,000356	(0,000356)
50.....	0,00218	0,00219
60.....	0,0118	0,0121

Les coefficients de température pour une élévation de 10° , calculés d'après l'équation de Van't Hoff, sont :

Entre 25° et 40°	7,2
Entre 25° et 50°	6,73
Entre 40° et 50°	6,1
Entre 50° et 60°	5,4

On remarquera que le coefficient de température pour cette réaction bimoléculaire est très élevé et il est probablement le plus élevé qui fût jamais observé pour une réaction bimoléculaire.

II. ÉTUDE DE LA RÉACTION EN PRÉSENCE DE LA LUMIÈRE DIFFUSE. — La même réaction a été étudiée en présence de la lumière diffuse. L'expérience a montré que la vitesse de la réaction est plus grande en présence de la lumière que dans l'obscurité.

Voici les résultats obtenus à 50° .

TABLEAU V.

1,5 N. $K^2C^2O^4$, 0,0133 N. I et 0,0434 N. KI.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	19,7	»
65.....	13,8	0,00238
170.....	7,75	0,00238
315.....	3,4	0,00242
Moyenne :		0,00239

TABLEAU VI.

0,75 N. $K^2C^2O^4$, 0,0133 N. I et 0,0434 N. KI.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	19,7	»
90.....	15,8	0,00106
210.....	11,85	0,00105
341.....	8,85	0,00102
480.....	6,4	0,00102
Moyenne :		0,00104

TABLEAU VII.

0,375 N. $K^2C^2O^4$, 0,0133 N. I et 0,0434 N. KI.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	19,7	»
120.....	16,9	0,000555
240.....	14,6	0,000542
360.....	12,7	0,000530
480.....	11,0	0,000527
	Moyenne :	0,000539

On voit que, en présence d'un excès d'oxalate de potassium, la réaction est également unimoléculaire.

En comparant les Tableaux précédents, on a les résultats suivants :

	V.	VI.	VII.
Concentration d'oxalate de potassium.....	1,50	0,75	0,375
k_1 à 50°.....	0,00239	0,00104	0,000539

Les valeurs de n relatives à l'oxalate de potassium, calculées par la méthode d'Ostwald, sont : 1,2 ; 1,07 et 0,90. On voit que n est voisin de l'unité.

Par conséquent, la réaction totale est *bimoléculaire* et, en présence de la lumière, l'ordre de la réaction n'est pas changé.

Pour déterminer le coefficient de température de la réaction en présence de la lumière diffuse, des mesures furent faites aussi à 25°. Voici les résultats expérimentaux :

TABLEAU VIII.

0,375 N. $K^2C^2O^4$, 0,012 N. I et 0,029 N. KI.

A 25°.

$t.$	$a - x.$	$k_1.$
0.....	19,66	»
480.....	18,9	0,0000356
1440.....	17,45	0,0000359
11000.....	8,0	0,0000355
	Moyenne :	0,0000357

A 50°.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	19,66	»
161.....	14,9	0,000747
280.....	12,18	0,000743
392.....	10,12	0,000736
Moyenne :		0,000742

On en tire

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} \text{ (entre } 25^\circ \text{ et } 50^\circ) = 3,36.$$

TABLEAU IX.

1,5 N. K²C²O², 0,0133 N. I et 0,0434 N. KI.

A 25°.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	19,7	»
360.....	17,9	0,000114
1440.....	13,55	0,000113
2880.....	9,5	0,000110
Moyenne :		0,000112

Du Tableau V nous avons

$$k_1 \text{ à } 50^\circ = 0,00239.$$

D'où

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} \text{ (entre } 25^\circ \text{ et } 50^\circ) = 3,4.$$

Le coefficient de température entre 25° et 50° de la même réaction ayant lieu dans l'obscurité est 6,73.

Ici encore nous voyons que la lumière agissant comme catalyseur positif produit en même temps un abaissement de la valeur du coefficient de température, qui est ici considérable, puisqu'en présence de la lumière le coefficient de température est environ la moitié de celui de la réaction non catalysée.

CHAPITRE III.

OXALATE DE POTASSIUM ET CHLORURE MERCURIQUE.

On sait que le mélange de chlorure mercurique et d'un oxalate a été utilisé comme actinomètre. Eder ⁽¹⁾ a étudié cette réaction en présence de la lumière solaire et il a obtenu 1,19 comme coefficient de température pour une élévation de 10°.

J'ai étudié cette réaction dans l'obscurité. Pour arrêter la lumière j'ai employé le même mode expérimental que précédemment. La réaction étant très lente, les mesures furent faites à 79°,6 et 99°,6 avec de la glycérine comme liquide de thermostat.

J'ai d'abord observé que le gaz carbonique, CO², qui est un produit de la réaction



accélère cette réaction d'une façon marquée. Pour éviter la variation d'influence du gaz carbonique, au commencement de chaque expérience, j'ai saturé les solutions des deux substances réagissantes de CO² de façon à ce qu'il ait une action constante.

Pour suivre la vitesse de la réaction j'ai utilisé la même méthode que dans l'oxydation du formiate de sodium par le chlorure mercurique.

Voici les résultats expérimentaux dans l'obscurité :

(¹) *Beitrage der Photochemie*, Wien, 1904.

TABLEAU I.

2,52 N. $K^2C^2O^4$ et $\frac{M}{15} HgCl^2$.

A 99°, 6.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	13,3	»
58.....	9,4	0,00260
140.....	5,75	0,00260
270.....	2,6	0,00262
Moyenne :		0,00261

A 79°, 6.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	13,3	»
415.....	8,1	0,00052
610.....	6,5	0,00051
925.....	4,3	0,00053
Moyenne :		0,00052

TABLEAU II.

1,26 N. $K^2C^2O^4$ et $\frac{M}{15} HgCl^2$.

A 99°, 6.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	13,3	»
142.....	8,7	0,00130
280.....	5,75	0,00130
418.....	3,7	0,00133
Moyenne :		0,00131

A 79°, 6.

t .	$a - x$.	k_1 .
0.....	13,3	»
570.....	9,45	0,00026
1380.....	5,65	0,00027
1680.....	4,5	0,00028
Moyenne :		0,00027

TABLEAU III.

0,63 N. $K^2C^2O^4$ et $\frac{M}{15} HgCl^2$.

A 99°,6.

	$\alpha - x$.	k_1 .
0.....	13,3	»
343.....	8,0	0,000643
535.....	6,0	0,000646
1060.....	2,7	0,000653
Moyenne :		0,000647

A 79°,6.

t .	$\alpha - x$.	k_1 .
0.....	13,3	»
1124.....	9,5	0,00013
1555.....	8,35	0,00013
2630.....	5,7	0,00014
Moyenne :		0,00013

On voit que, en présence d'un excès d'oxalate de potassium, la réaction est unimoléculaire.

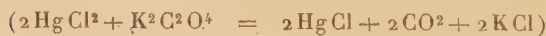
En comparant les Tableaux précédents, on a les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Concentration d'oxalate			
de potassium.....	2,52	1,26	0,63
k_1 à 99°,6.....	0,00261	0,00131	0,000647

Les valeurs de n relatives à l'oxalate de potassium, calculées par la méthode d'Ostwald, sont : 1 ; 1,06 et 1,02. On voit que n est voisin de l'unité.

Par conséquent, la réaction totale est *bimoléculaire* dans l'obscurité.

On remarquera que l'équation chimique



correspond à une réaction trimoléculaire ; alors que la cinétique nous met en présence d'une réaction bimoléculaire, comme nous l'avons vu déjà dans le cas d'oxydation du formiate de sodium par le chlorure mercurique. Cette divergence se présente assez souvent dans la cinétique.

Des Tableaux précédents nous tirons, en appliquant l'équation de Van't Hoff,

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} \text{ (entre } 79^{\circ},6 \text{ et } 99^{\circ},6) = 2,24.$$

En agissant en présence de la lumière, Eder a trouvé 1,19 pour le coefficient de température, nombre beaucoup plus petit. (Eder n'a pas déterminé l'ordre de la réaction en présence de la lumière.)

Les résultats qui précèdent montrent que dans ce cas particulier, la lumière agissant comme catalyseur positif abaisse d'environ 50 pour 100 la valeur du coefficient de température.

Dans les réactions dont la vitesse est fortement accélérée par la lumière, la valeur du coefficient de température est, comme on le sait, environ l'unité ; mais lorsque la lumière agit comme catalyseur négatif, il y a lieu de s'attendre à une élévation dans la valeur du coefficient de température.

Trautz (1) a montré, en effet, que l'oxydation du Na_2S et du pyrogallol par l'oxygène est retardée par la lumière violette, et il a obtenu les coefficients de température 3,5 pour Na_2S et 2,4 pour le pyrogallol. Ces coefficients de température sont très supérieurs à ceux des réactions photochimiques dans lesquelles la lumière agit comme un catalyseur positif.

Ces résultats de Trautz s'accordent parfaitement avec l'hypothèse développée dans cette recherche.

(1) *Physikal. Zeitsch.*, t. VII, 1906, p. 899.

TROISIÈME PARTIE.

CHAPITRE I.

RELATION ENTRE L'ORDRE D'UNE RÉACTION ET LE COEFFICIENT DE TEMPÉRATURE.

Les résultats auxquels je suis parvenu précédemment m'ont suggéré l'idée qu'il devait y avoir une relation entre l'ordre d'une réaction et le coefficient de température ; je me suis proposé de savoir si des recherches avaient été déjà faites en ce sens et s'il était possible de dégager des conclusions des résultats d'ordre expérimental accumulés dans ce domaine.

Jusqu'ici on avait accordé très peu d'attention à ce problème, encore les conclusions auxquelles on est arrivé sont-elles contradictoires. C'est ainsi que von Halban ⁽¹⁾ dit que non seulement les réactions unimoléculaires, mais aussi les réactions *pseudo-unimoléculaires*, ont un coefficient de température plus élevé que celui des réactions polymoléculaires ; mais Skrabal ⁽²⁾, par voie théorique, a montré que plus l'ordre d'une réaction est élevé, plus grand est le coefficient de température ; et Lewis ⁽³⁾, par une théorie basée sur le rôle des radiations infra-rouges, a confirmé les conclusions de Skrabal.

En présence de ces conclusions contradictoires, j'ai rassemblé les résultats expérimentaux obtenus tant des travaux antérieurs que dans mes propres recherches, dans ces cas où l'ordre de la réaction avait été établi

⁽¹⁾ *Zeits. Phys. Chem.*, t. LXVII, 1909, p. 129.

⁽²⁾ *Monatsh.*, t. XXXV, 1914, p. 1157.

⁽³⁾ *Journ. chem. Soc.*, t. 111, 1917, p. 465.

d'une façon indiscutable et je les ai groupés en classant ensemble les réactions du même ordre.

J'ai ainsi examiné plus de cent réactions; mais pour être dans des conditions tout à fait comparables, j'ai éliminé les réactions dont les vitesses sont trop petites au voisinage de la température ordinaire pour donner lieu à des mesures et je ne conserve que celles pour lesquelles des mesures ont été faites entre 25° et 40°.

*Coefficient de température pour 10° entre 25° et 40°
de réactions monomoléculaires.*

Auteurs et renvois bibliographiques.	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$.
Cañn et Nicoll (<i>Journ. chem. Soc.</i> , t. 83, 1903, p. 470)....	5,35
Van Dam (<i>Rec. Trav. chim.</i> , t. 19, 1900, p. 335).....	4,9
Rivett (<i>Zeits. Phys. Chem.</i> , t. 82, 1913, p. 201)	3,0
Ley (<i>Ibid.</i> , t. 18, 1895, p. 378).....	3,9
Freundlich et collaborateurs (<i>Ibid.</i> , t. 79, 1912, p. 681; t. 87, 1914, p. 69).....	$\left\{ \begin{array}{l} 4,0 \\ 3,15 \\ 3,8 \end{array} \right.$
Goldschmidt et Bräuer (<i>Ber. chem. Ges.</i> , t. 39, 1906, p. 109).....	4,85
Steele (<i>Journ. chem. Soc.</i> , t. 91, 1907, p. 1658).....	3,0
Von Halban (<i>Zeits. Phys. Chem.</i> , t. 67, 1909, p. 129)....	$\left\{ \begin{array}{l} 5,3 \\ 5,6 \end{array} \right.$
Goldschmidt et Reinders (<i>Ber. chem. Ges.</i> , t. 29, 1896, p. 1369).....	4,1
Hantzsch et Symthe (<i>Ibid.</i> , t. 33, 1900, p. 505).....	5,17
Lichty (<i>Journ. Phys. Chem.</i> , t. 41, 1907, p. 225).....	4,9
Dimroth (<i>Annalen</i> , t. 333, 1904, p. 1).....	7,0
Van' t Hoff (<i>Vorlesungen</i> , 1898).....	3,02
Moyenne.....	4,45

*Coefficient de température pour 10° entre 25° et 40°
de réactions bimoléculaires.*

Preston et Jones (<i>Journ. chem. Soc.</i> , t. 401, 1912, p. 1930).	2,3
Slator (<i>Ibid.</i> , t. 83, 1905, p. 1286).....	3,0
Senter (<i>Ibid.</i> , t. 99, 1911, p. 97 et p. 1050).....	$\left\{ \begin{array}{l} 2,65 \\ 2,65 \end{array} \right.$
Walker et Hambly (<i>Ibid.</i> , t. 67, 1895, p. 746).....	3,75

Auteurs et renvois bibliographiques.

$\frac{k_{t+10}}{k_t}$

Johansson (<i>Zeits. Phys. Chem.</i> , t. 79, 1912, p. 621).....	3,8
Steger (<i>Ibid.</i> , t. 49, 1904, p. 329).....	3,35
Bugarszky (<i>Ibid.</i> , t. 48, 1904, p. 63; t. 42, 1902, p. 545)...	$\left\{ \begin{array}{l} 2,7 \\ 1,9 \end{array} \right.$
Meyer (<i>Ibid.</i> , t. 67, 1909, p. 256).....	2,6
Stern (<i>Ibid.</i> , t. 50, 1905, p. 513).....	2,1
Trautz et Volkmann (<i>Ibid.</i> , t. 64, 1908, p. 53).....	1,82
Plotnikoff (<i>Ibid.</i> , t. 53, 1905, p. 608).....	2,0
Von Hemptine et Bekaert (<i>Ibid.</i> , t. 28, 1898, p. 236).....	1,91
Hecht et Conrad (<i>Ibid.</i> , t. 3, 1889, p. 450; t. 4, p. 273)...	3,25
Walden et Centnerszwer (<i>Zeits. Elektrochem.</i> , t. 10, 1909, p. 310).....	$\left\{ \begin{array}{l} 3,5 \\ 2,6 \end{array} \right.$
Dutoit et Demierre (<i>Journ. Chim. Phys.</i> , t. 4, 1906, p. 565).....	2,9
Demierre et Duboux (<i>Ibid.</i> , t. 5, 1907, p. 340).....	2,5
Dhar.....	4,02
Dhar.....	4,03
Moyenne.....	2,73

Coefficient de température pour 10° entre 25° et 40°
de réactions trimoléculaires.

Just (<i>Zeits. Phys. Chem.</i> , t. 63, 1908, p. 513).....	1,5
Goldschmidt (<i>Ibid.</i> , t. 48, 1904, p. 435).....	2,0
Noyes (<i>Ibid.</i> , t. 22, 1897, p. 210).....	2,4
Kastle et Smith (<i>Amer. Chem. Journ.</i> , t. 32, 1904, p. 376).....	2,0
Hood (<i>Phil. Mag.</i> , t. 5, 1885, p. 20).....	2,4
Trautz (<i>Zeits. anorg. Chem.</i> , t. 88, 1914, p. 285).....	1,4
Brinner et Boubnoff (<i>Journ. Chim. Phys.</i> , t. 11, 1913, p. 597).....	1,8
Dhar.....	2,7
Moyenne.....	2,02

Coefficient de température pour 10° entre 25° et 40°
de réactions quadrimoléculaires.

Dushman (<i>Journ. Phys. Chem.</i> , t. 8, 1904, p. 453).....	1,32
Clark (<i>Ibid.</i> , t. 10, 1906, p. 679).....	1,80

Auteurs et renvois bibliographiques.	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
Dhar.....	1,95
Dhar.....	2,1
Moyenne.....	1,79

Les résultats qui précèdent montrent d'une façon indiscutable que les conclusions de Skrabal et de Lewis sont erronées ; car si l'on compare dans les Tableaux ci-dessus les réactions quadrimoléculaires avec les réactions monomoléculaires, on voit que la valeur la plus élevée (2,1) du coefficient de température d'une réaction quadrimoléculaire est plus petite que la valeur plus faible (3,0) du coefficient de température d'une réaction unimoléculaire.

A cet égard, mes conclusions confirment celles de von Halban ; évidemment les séries de nombres correspondant à deux ordres voisins, par exemple mono et bimoléculaires, s'enchevêtrent, mais les moyennes relatives aux différents ordres de réactions montrent que dans les conditions comparables indiquées plus haut :

Le coefficient de température de vitesse d'une réaction est en moyenne d'autant plus petit que l'ordre de cette réaction est plus élevé.

Sans restrictions, il est clair que cet énoncé paraît renfermer une grande part de vérité, mais n'est pas rigoureux.

D'ailleurs, un exemple emprunté à mes propres recherches illustre d'une façon intéressante les conclusions qui précèdent. On a vu que l'ordre de la réaction de réduction de l'acide chromique par l'acide oxalique est un, en présence d'un excès de réducteur et en l'absence de catalyseur et que, dans les mêmes condi-

tions, en présence de sulfate de manganèse, l'ordre devient zéro ; or le coefficient de température de la première à la deuxième réaction s'élève de 1,95 à 2,72 ; ainsi se trouve expliquée une anomalie apparente signalée précédemment.

En outre, le coefficient de température de l'oxydation du formiate de sodium par l'iode ou par le chlorure mercurique a la valeur 4,05 entre 25° et 35°, et ces deux réactions sont bimoléculaires. Quoique l'oxydation du formiate de sodium par le nitrate d'argent soit une réaction beaucoup plus lente que les deux autres, le coefficient de température est 2,69 entre 25° et 35°, valeur beaucoup plus petite que dans les deux autres cas ; parce que la dernière réaction est trimoléculaire.

Toutefois, mes propres expériences ne confirment pas pleinement les vues de von Halban qui dit que le coefficient de température reste élevé pour les réactions pseudo-unimoléculaires comme pour les réactions unimoléculaires. C'est ainsi que les réactions d'oxydation de l'acide oxalique et de l'acide formique par l'acide chromique, qui sont apparemment unimoléculaires en présence d'un excès de réducteur, ont des coefficients de température qui sont respectivement 1,95 et 2,1, c'est-à-dire petits ; mais on sait que l'ordre de la réaction totale est 4 dans les deux cas précédents ; il semble donc que ce soit l'ordre véritable d'une réaction, et non l'ordre apparent qui règle la grandeur de son coefficient de température.

J'ai pensé qu'on pourrait comprendre simplement la relation entre l'ordre d'une réaction et le coefficient de température par des considérations de théorie cinétique.

Une élévation de température augmente non seulement l'énergie de translation d'une molécule, mais aussi les autres formes d'énergie (rotation et aussi cinétique

et potentielle sous forme d'oscillation des atomes invariables autour de positions d'équilibre quand la molécule est polyatomique). Or, l'accroissement d'énergie de translation a pour effet de diminuer la durée pendant laquelle les molécules restent à la portée d'attraction des autres molécules et par conséquent la vitesse de réaction, du moins dans le cas de réactions polymoléculaires.

Il en résulte que si l'on pouvait supprimer les accroissements des autres formes d'énergie, qui augmentent la vitesse de réaction par élévation de température, on verrait la vitesse de réaction diminuer quand la température s'élève ; or, on sait qu'avec les gaz monoatomiques l'énergie de rotation est nulle et qu'une élévation de température augmente seule l'énergie de translation. Il est très remarquable que seules les réactions bien étudiées pour lesquelles la vitesse diminue par élévation de température soient des réactions de gaz monoatomique, comme cela se passe avec l'azote ⁽¹⁾



qui est une réaction bimoléculaire et la réaction de recombinaison des ions gazeux ⁽²⁾.

On comprend d'ailleurs que le coefficient de température des réactions monomoléculaires soit plus grand que celui des réactions polymoléculaires, puisque, ici, l'accroissement d'énergie de translation par effet de température est sans effet sur la vitesse.

J'ajouterai que, de l'examen des vitesses de réactions correspondant à un même ordre, se dégage ce fait que plus la vitesse est grande, plus le coefficient de température est petit. C'est ainsi que l'oxydation de l'acide

⁽¹⁾ STRUTT, *Proc. Roy. Soc.*, t. 86, A, 1911, p. 56 et p. 262.

⁽²⁾ PHILIPPS, *Ibid.*, t. 83, A, 1910, p. 246.

oxalique par l'acide chromique se fait (pour les mêmes conditions) avec une vitesse plus grande que celle de l'acide formique par le même oxydant, alors que le coefficient de température 1,95 de la première réaction est plus petit que celui 2,1 de la seconde réaction.

On trouve une explication facile de ce fait dans la théorie des molécules actives d'Arrhénius en remarquant que, si une réaction a une vitesse plus grande qu'une autre à la même température, c'est que la première correspond à une proportion plus grande de molécules actives que la seconde et alors une même élévation de température aura moins de molécules actives à libérer dans le premier que dans le second cas ; de là un accroissement relatif de la vitesse moins grand dans le premier cas.

Il est intéressant de comparer les résultats qui précèdent, relatifs à des réactions purement chimiques, à ceux qui ont été obtenus dans l'ordre des réactions physiologiques.

Après l'étude critique des travaux effectués dans cette voie, il me semble que l'influence de la température sur les processus vitaux suit généralement la formule d'Arrhénius jusqu'à une certaine température limite au-dessus de laquelle toute élévation de température affecte les cellules vivantes.

Des résultats obtenus par Arrhénius ⁽¹⁾, Madsen, etc., il suit que, dans le cas de destruction spontanée de différentes substances physiologiques, l'augmentation pour une élévation de 10^0 peut être de $2^3 = 8$ à $2^{13} = 8200$ fois la valeur usuelle.

Dans le cas de réactions purement chimiques, par exemple lors de la décomposition de SO_3 ⁽²⁾, le coefficient

⁽¹⁾ *Immunochemistry*, New-York, 1907.

⁽²⁾ BODENSTEIN et KRANKENDICK, *Zeits. Phys. Chem.*, t. LXXX, 1912, p. 148.

de température déterminé vers 800° environ et calculé par la formule d'Arrhénius pour une température voisine de 30° a la valeur 418,8.

En présence de ces résultats, on ne peut guère maintenir l'opinion que le coefficient de température, pour une élévation de 10°, est environ de 2 pour toutes les réactions.

CHAPITRE II.

ACTION DES SELS NEUTRES.

Suivant la théorie de dissociation électrolytique, l'activité des acides forts serait diminuée par l'addition des sels correspondants ; l'expérience montre cependant que l'addition de sels neutres accélère de nombreuses réactions dans lesquelles les acides ont une part active.

Le fait le plus frappant mis en lumière est celui-ci : que les sels neutres, qui sont bons électrolytes, exercent en solution équivalente pratiquement le même effet.

Des résultats semblables, où interviennent des sels neutres, ont d'ailleurs été obtenus avec des réactions très diverses.

Pour expliquer ce phénomène d'action des sels neutres, plusieurs hypothèses ont été émises : la principale est l'hypothèse de l'hydrate, qui a eu et a encore beaucoup d'adhérents, et l'hypothèse du changement dans la pression interne d'une solution. Cependant, lorsqu'on veut appliquer de très près ces idées aux faits, aucune ne peut, sans nouvelle retouche, les expliquer dans une étendue considérable.

Comme notre connaissance du sujet est loin d'être complète, il m'a paru désirable d'étudier l'effet des sels neutres sur la vitesse des réactions étudiées précédemment.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les sels ont été deux fois cristallisés avant d'être utilisés.

Dans tous les cas il a été établi que l'addition de sels neutres ne change pas l'ordre de la réaction.

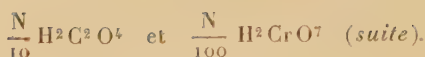
a. Acide oxalique et acide chromique. — Différents sels en proportion variable ont été ajoutés au mélange d'acide oxalique et d'acide chromique dans la proportion constante indiquée ci-dessous.

On voit dans la dernière colonne la nature du changement, obtenu en divisant le changement de vitesse pour 100 par la concentration du sel. L'action spécifique de ces sels sur le coefficient de vitesse est claire.

Sel (Norm.).	$\frac{N}{10} \text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4$ et $\frac{N}{100} \text{H}^2\text{CrO}^7$.		Changement		
	k_1 (moyenne)		$\frac{k_{r+10}}{k_r}$	pour 100 de vitesse.	-relatif de vitesse.
	à 25°.	à 40°.			
0.....	0,00353	0,00942	1,92	0	0
0,03 KNO ³	0,00365	0,00960	1,90	+ 3,4	+ 113
0,06 »	0,00369	0,00966	1,90	+ 4,5	+ 75
0,15 »	0,00378	0,00981	1,89	+ 7,0	+ 47
0,30 »	0,00381	0,00981	1,88	+ 7,9	+ 26,3
0,0158 NaNO ³	0,00356	0,00946	1,92	+ 0,8	+ 50,6
0,0316 »	0,00360	0,00957	1,92	+ 1,9	+ 60,1
0,0790 »	0,00361	0,00958	1,91	+ 2,2	+ 27,8
0,1216 »	0,00363	0,00969	1,92	+ 2,8	+ 23
0,1823 »	0,00365	0,00973	1,92	+ 3,4	+ 18,6
0,05 NH ⁴ NO ³	0,00355	0,00945	1,92	+ 0,6	+ 12
0,08 »	0,00360	0,00959	1,92	+ 1,9	+ 23,9

$$\frac{N}{10} \text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4 \quad \text{et} \quad \frac{N}{100} \text{H}^2\text{CrO}^7 \quad (\text{suite}).$$

Sel (Norm.).	k_1 (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Changement	
	à 25°.	à 40°.		pour 100 de vitesse.	relatif de vitesse.
0,20 K Cl.....	0,00362	0,00922	1,86	+ 2,5	+ 12,5
0,60 »	0,00363	0,00927	1,87	+ 2,8	+ 4,7
0,0238 Na Cl.....	0,00352	0,00939	1,92	— 0,3	— 12,5
0,119 »	0,00351	0,00938	1,92	— 0,6	— 5,0
0,178 »	0,00350	0,00929	1,91	— 0,8	— 4,5
0,10 NH ⁴ Cl.....	0,00351	0,00927	1,91	— 0,6	— 6,0
0,20 »	0,00349	0,00915	1,90	— 1,1	— 5,5
0,356 »	0,00347	0,00881	1,86	— 1,7	— 4,8
0,08 Li Cl.....	0,00350	0,00910	1,89	— 0,9	— 11,1
0,20 »	0,00349	0,00904	1,88	— 1,1	— 5,5
0,40 »	0,00348	0,00901	1,88	— 1,4	— 3,5
0,085 Mg Cl ²	0,00349	0,00907	1,89	— 1,1	— 13
0,284 »	0,00308	0,00798	1,88	— 12,7	— 44,7
0,568 »	0,00261	0,00658	1,85	— 26	— 45,8
0,08 Hg Cl ²	0,00352	0,00941	1,92	"	"
0,02 »	0,00352	0,00940	1,91	"	"
0,005 Cd Cl ²	0,00347	0,00920	1,91	— 1,7	— 340
0,0008 Cr ² (SO ⁴) ³	0,00351	0,00926	1,90	— 0,6	— 750
0,0016 »	0,00349	0,00916	1,90	— 1,2	— 750
0,0051 Zn SO ⁴	0,00323	0,00869	1,93	— 8,5	— 1666
0,0102 »	0,00314	0,00828	1,91	— 11	— 1078
0,0009 Co SO ⁴	0,00314	0,00842	1,93	— 11	— 1222
0,0018 »	0,00302	0,00817	1,94	— 14,4	— 8000
0,0057 Ni SO ⁴	0,00317	0,00870	1,96	— 10,2	— 1789
0,0114 »	0,00298	0,00803	1,94	— 15,6	— 1368
0,0224 K ² C ² O ⁴	0,00419	0,01095	1,90	+ 18,7	+ 834
0,0336 »	0,00318	0,00846	1,92	— 9,9	— 294
0,0448 »	0,00195	0,00505	1,88	— 44,7	— 1000
0,0560 »	0,000889	0,00219	1,82	— 74,7	— 1334
0,0672 »	0,000511	0,00132	1,88	— 85,5	— 1272
0,112 »	0,000211	0,000520	1,82	— 94	— 839
0,0803 K ² SO ⁴	0,00253	0,00618	1,81	— 28,3	— 352
0,1124 »	0,00231	0,00540	1,76	— 34,5	— 307
0,0233 Na ² SO ⁴	0,00318	0,00827	1,89	— 9,9	— 425
0,066 »	0,00260	0,00642	1,82	— 26,3	— 400



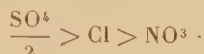
Sel (Norm.).	k_1 (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Changement	
				pour 100 de vitesse.	relatif de vitesse.
	à 25°.	à 40°.			
0,234 Na ² SO ⁴	0,00163	0,00345	1,65	—53,8	— 230
0,303 »	0,00138	0,00288	1,63	—60,9	— 203
0,0341 (NH ⁴) ² SO ⁴ ...	0,00303	0,00776	1,87	—14,1	— 414
0,0511 » ...	0,00288	0,00703	1,81	—18,4	— 360
0,0852 » ...	0,00243	0,00588	1,80	—31,1	— 366
0,511 » ...	0,00112	0,00229	1,61	—68,3	— 133
0,0406 MgSO ⁴	0,00296	0,00738	1,84	—16,1	— 396
0,1016 »	0,00231	0,00556	1,79	—34,5	— 338
0,4064 »	0,00112	0,00229	1,61	—68,3	— 168
0,0204 NaF.....	0,00294	0,00771	1,90	—16,7	— 818
0,102 »	0,00135	0,00270	1,59	—61,7	— 605

On voit que seuls le nitrate de potassium, le nitrate de sodium, le nitrate d'ammonium et le chlorure de potassium ont des effets accélérateurs sur cette réaction, tous les autres sels retardent la réaction. L'oxalate de potassium, en faibles concentrations, agit comme accélérateur, tandis que, en concentrations plus grandes, il retarde. Précédemment j'ai démontré que la réaction a lieu entre des molécules non dissociées d'acide oxalique et d'acide chromique. Aux faibles concentrations d'oxalate de potassium, grâce à la présence d'un ion commun, la concentration d'acide oxalique non dissocié augmente et le coefficient de vitesse aussi augmente. Aux concentrations plus grandes, l'oxalate agit sur l'acide chromique et forme du chromate de potassium et par là le coefficient de vitesse s'abaisse. Le grand effet négatif des sulfates et des fluorures est dû aussi à la même cause.

De plus, l'effet retardateur des sels pour des éléments positifs appartenant au même groupe périodique décroît

lorsque le poids atomique augmente ; ainsi le sulfate de zinc a un effet négatif marqué tandis que le chlorure mercurique est pratiquement sans effet.

L'effet retardateur des radicaux négatifs a lieu dans l'ordre suivant :



sans relation avec leurs équivalents.

Une particularité est l'abaissement du coefficient de température en présence de solutions de sulfates et de fluorures de sodium, qui sont des catalyseurs négatifs. Je n'ai pas trouvé d'explication satisfaisante de cette anomalie.

b. Acide formique et acide chromique :



Différents sels neutres en proportion variable ont été ajoutés au mélange d'acide formique et d'acide chromique dans la proportion constante indiquée ci-dessus :

Sel (Norm.).	k_1 (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Changement	
	à 25°.	à 40°.		pour 100 de vitesse.	relatif de vitesse.
0.....	0,000412	0,00123	2,07	0	0
0,75 KNO ³	0,000283	0,000911	2,15	—31,3	— 41,7
0,333 »	0,000335	0,00103	2,11	—18,7	— 56,1
1,00 KCl.....	0,000205	0,000623	2,10	—50,4	— 50,4
0,268 K ² SO ⁴	0,000240	0,000725	2,09	—41,7	— 155
0,402 »	0,000221	0,000658	2,07	—46,3	— 115
0,126 NaNO ³	0,000401	0,00120	2,08	— 2,7	— 21,4
0,263 »	0,000366	0,00113	2,12	—11,1	— 42,2
0,526 »	0,000353	0,00110	2,14	—14,3	— 27,2
0,632 »	0,000351	0,00108	2,11	—14,8	— 23,4
0,20 NaCl.....	0,000349	0,00104	2,07	—15,3	— 76,5
0,40 »	0,000301	0,000904	2,08	—26,9	— 67,2

Sel (Norm.).	k_1 (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Changement	
	à 25°.	à 40°.		pour 100 de vitesse.	relatif de vitesse.
0,078 Na ² SO ⁴	0,000347	0,00104	2,07	—15,7	— 201
0,22 » 	0,000270	0,000810	2,08	—34,4	— 156
0,44 » 	0,000237	0,000705	2,07	—42,4	— 96,3
0,333 (NH ⁺)NO ³	0,000345	0,00108	2,14	—16,2	— 48,6
0,50 NH ⁺ Cl.....	0,000279	0,000851	2,10	—32,2	— 64,4
0,89 » 	0,000241	0,000751	2,14	—41,5	— 46,6
0,803 (NH ⁺) ² SO ⁴ ...	0,000192	0,000565	2,05	—53,4	— 66,4
0,555 LiCl.....	0,000350	0,00102	2,04	—15	— 27
1,0 » 	0,000335	0,000976	2,04	—18,7	— 18,7
0,0031 Molyb. d'ammonium (Molar)....	0,000360	0,00110	2,10	”	”
0,085 ZnSO ⁴	0,000344	0,00104	2,09	—16,5	— 194
0,191 » 	0,000340	0,00102	2,07	—17,4	— 91,5
0,015 CoSO ⁴	0,000378	0,00113	2,07	—8,2	— 547
0,045 » 	0,000332	0,000979	2,05	—19,4	— 431
0,0167 CdCl ²	0,000420	0,00125	2,07	+ 1,9	+ 113
0,0668 » 	0,000425	0,00128	2,08	+ 3,1	+ 46,4
0,0835 » 	0,000432	0,00130	2,08	+ 4,8	+ 57,4
0,223 » 	0,000453	0,00135	2,07	+ 9,9	+ 44,4
0,0053 Cr ² (SO ⁴) ³	0,000412	0,00123	2,07	0	0

2,854 N. H. COOH et $\frac{N}{30}$ H²Cr²O₇.

Sel (Norm.).	k_1 (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Changement	
	à 25°.	à 40°.		pour 100 de vitesse.	relatif de vitesse.
0.....	0,000370	0,00110	2,08	0	0
0,0078 Co(NO ³) ²	0,000334	0,00100	2,07	— 9,7	—1243
0,0976 » 	0,000216	0,000677	2,14	—41,6	— 426
0,390 » 	0,000194	0,000600	2,12	—47,5	— 121,8
0,878 » 	0,000231	0,000716	2,13	—37,5	— 42,7
0,0092 CoCl ²	0,000336	0,00100	2,07	— 9,1	— 989
0,046 » 	0,000252	0,000744	2,11	—31,9	— 693
0,184 » 	0,000230	0,000700	2,10	—37,8	— 205
0,415 » 	0,000224	0,000680	2,10	—39,4	— 95
0,563 LiNO ³	0,000314	0,000964	2,11	—15,1	— 26,8

2,854 N. H. CO OH et $\frac{N}{30} H^2 Cr^2 O^7$ (suite).

Sel (Norm.).	k_1 (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Changement	
	à 25°.	à 40°.		pour 100 de vitesse.	relatif de vitesse.
0,068 NaF.....	0,000342	0,00100	2,04	— 7,5	— 110,3
0,34 »	0,000272	0,000812	2,07	— 26,5	— 78
1,355 Ca(NO ³) ²	0,000346	0,00106	2,11	— 6,5	— 4,8
0,815 CaCl ²	0,000363	0,00106	2,04	— 1,9	— 2,3
1,630 »	0,000362	0,00102	1,99	— 2,2	— 1,4
3,67 »	0,000361	0,000995	1,96	— 2,4	— 0,7
0,308 SrCl ²	0,000367	0,00108	2,05	— 0,8	— 2,6
1,232 »	0,000321	0,000927	2,03	— 13,2	— 10,7
2,77 »	0,000313	0,000894	2,01	— 15,4	— 5,5
0,426 Sr(NO ³) ²	0,000319	0,000970	2,10	— 13,8	— 32,4
0,344 Ba(NO ³) ²	0,000292	0,000912	2,13	— 21,2	— 61,6
0,303 ZnCl ²	0,000388	0,00115	2,06	+ 4,9	+ 16,2
1,213 »	0,000421	0,00122	2,03	+ 13,8	+ 11,3
2,73 »	0,000525	0,00151	2,02	+ 41,9	+ 15,3
0,413 Zn(NO ³) ²	0,000395	0,00116	2,05	+ 6,7	+ 16,2
0,93 »	0,000420	0,00122	2,04	+ 13,5	+ 14,5
0,324 Cd(NO ³) ²	0,000431	0,00128	2,03	+ 16,5	+ 50,9
0,315 MgCl ²	0,000368	0,00110	2,07	— 0,6	— 2
0,630 »	0,000364	0,00107	2,05	— 1,6	— 2,5
1,420 »	0,000360	0,00105	2,04	— 2,7	— 1,9
0,492 MgSO ⁴	0,000283	0,000842	2,07	— 23,5	— 47,7
1,016 »	0,000279	0,000807	2,03	— 24,6	— 24,2

Dans ce cas, seuls les sels de zinc et de cadmium d'acides forts accélèrent la réaction et le sel de cadmium est plus actif que le sel de zinc. Les autres sels agissent comme retardateurs. Contrairement aux autres cas d'oxydation étudiés ici, l'effet retardateur augmente en même temps que le poids atomique des éléments positifs appartenant au même groupe de la classification de Mendeleeff.

Le sulfate de chrome n'a aucune action sur cette

réaction ; ce résultat n'est pas surprenant, puisque le coefficient de vitesse de l'oxydation de l'acide formique par l'acide chromique reste pratiquement constant au cours de la réaction et que le formiate de chrome est un des produits de la réaction.

Les effets accélérateurs des sels de zinc et de cadmium ne peuvent pas être expliqués par l'hydrolyse de ces sels, les ions H^0 ainsi libérés étant en trop faible proportion [comparer DENHAM (1)].

Avec des sels des mêmes éléments, le sulfate est le plus grand retardateur ; ceci est dû à l'action de l'acide formique et de l'acide chromique sur le sulfate formant des ions formiques ($H.CO O'$) et chromiques (CrO''^4) qui sont inactifs dans cette oxydation.

Parmi les sels de calcium, strontium et baryum, le calcium a un léger effet retardateur et le baryum un effet retardateur marqué.

D'après la dernière colonne, dans les Tableaux précédents, on voit que l'effet du sel neutre est relativement plus grand si la solution du sel est étendue.

c. *Formiate de sodium et iode :*

0,15 N. $H.CO O Na$, 0,0070 N. I et 0,0272 N. KI.

Sel (Norm.).	k_1 (moyenne) à 25°.	Changement	
		pour 100 de vitesse.	relatif de vitesse.
0.....	0,00751	"	"
0,724 KNO^3	0,00941	+ 25,3	+ 34,9
1,810 »	0,0123	+ 63,7	+ 35,2
1,40 KCl	0,00833	+ 10,9	+ 7,8
2,80 »	0,00953	+ 26,9	+ 9,6
0,336 K^2SO^4	0,00802	+ 6,8	+ 20

(1) *Zeits. anorg. Chem.*, t. LVII, 1908, p. 380.

Sel (Norm.).	k_1 (moyenne) à 25°.	Changement	
		pour 100 de vitesse.	relatif de vitesse.
0,672 K^2SO_4	0,00872	+ 16,1	+ 24
1,022 $NH^+NO_3^-$	0,00788	+ 4,9	+ 4,8
2,044 ».....	0,00852	+ 13,4	+ 6,5
1,988 $NaNO_3$	0,00787	+ 4,8	+ 2,4
3,976 ».....	0,00803	+ 6,9	+ 1,7
1,03 CH_3COONa ...	0,00791	+ 5,3	+ 5,1
1,10 Na_2SO_4	0,00769	+ 2,4	+ 2,2
2,75 ».....	0,00775	+ 3,2	+ 1,2
0,408 NaF	0,00769	+ 2,4	+ 6,0
0,816 ».....	0,00797	+ 6,1	+ 7,4
1,472 $NaCl$	0,00598	— 20,3	— 13,8
2,944 ».....	0,00526	— 30,0	— 10,2
0,79 $NaBr$	0,00490	— 34,7	— 43,9
2,38 ».....	0,00291	— 61,2	— 25,7
3,97 ».....	0,00194	— 74,1	— 18,7
1,735 KBr	0,00503	— 33	— 19,0
3,47 ».....	0,00462	— 38,5	— 11,1
1,014 $LiNO_3$	0,00564	— 24,9	— 24,5
0,367 $Ba(NO_3)_2$	0,00673	— 10,3	— 28
0,682 $Sr(NO_3)_2$	0,00624	— 16,9	— 24,8
0,341 ».....	0,00664	— 11,6	— 34
0,813 $Ca(NO_3)_2$	0,00503	— 33	— 40,6
0,98 $MgSO_4$	0,00485	— 35,4	— 36,1
1,96 ».....	0,00369	— 50,8	— 26
0,248 $Zn(NO_3)_2$	0,00512	— 31,8	— 128,2
0,496 ».....	0,00423	— 43,6	— 87,9
0,033 $CdSO_4$	0,0145	+ 93,1	+ 2821
0,066 ».....	0,0175	+ 133	+ 2015
0,133 ».....	0,0190	+ 153	+ 1152
0,20 ».....	0,0185	+ 146	+ 733
0,40 ».....	0,0165	+ 120	+ 300
0,11 $Co(NO_3)_2$	0,00575	— 23,4	— 212,7
0,33 ».....	0,00385	— 48,7	— 147,5
0,13 $CoSO_4$	0,00642	— 14,5	— 111,5
0,362 $NiSO_4$	0,00514	— 31,7	— 87,5
1,368 $NiCl_2$	0,00270	— 64	— 46,8
0,043 $Cr_2(SO_4)_3$	0,00621	— 17,3	— 402,3

On voit que KNO^3 , KCl , K^2SO^4 , NH^4NO^3 , NaNO^3 , NaF et Na^2SO^4 agissent comme accélérateurs; les autres sels sont retardateurs.

Dans le cas des sels de potassium, l'effet catalytique augmente plus rapidement que la concentration du catalyseur, tandis que pour les autres sels l'effet est plus prononcé dans les solutions diluées.

On voit aussi que la réaction est accélérée davantage par les sels de potassium que par les sels de sodium et d'ammonium, dont l'action est à peu près égale. Les bromures et les chlorures agissent comme retardateurs, probablement parce qu'ils forment des complexes avec l'iode libre dont quelques-uns ont pu être isolés.

L'accélération causée par le sulfate de cadmium est due à sa combinaison avec les ions iode de l'iodure de potassium qui sont retardateurs comme on l'a vu. En dehors de cet effet, le sulfate de cadmium a un effet retardateur sur cette réaction; les coefficients de vitesse après une certaine valeur limite décroissent avec la concentration du sulfate de cadmium.

d. Formiate de sodium et chlorure mercurique :

0,898 N. H. COONa et $\frac{\text{M}}{15} \text{HgCl}^2$.

Sel (Norm.).	k_1 (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Changement	
	à 25°.	à 40°.		pour 100 de vitesse.	relatif de vitesse.
0.....	0,00112	0,00904	4,02	0	0
0,724 KNO^3	0,00146	0,01170	4,0	+30,3	+ 41,8
0,336 K^2SO^4	0,00129	0,01033	4,0	+15,2	+ 45,2
0,910 NaNO^3	0,00118	0,00959	4,04	+ 5,3	+ 5,8
1,10 Na^2SO^4	0,00127	0,01017	4,0	+13,4	+ 12,2
0,686 CH^3COONa ..	0,00126	0,01018	4,01	+12,5	+ 18,2
0,445 NaNO^2	0,00157	0,01259	4,01	+40,2	+ 90,3
0,334 »	0,00168	0,01341	4,0	+50	+ 149

Sel (Norm.).	k_1 (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Changement	
	à 25°.	à 40°.		pour 100 de vitesse.	relatif de vitesse.
0,223 NaNO ²	0,00174	0,01398	4,01	+55,3	+ 248
0,112 »	0,00177	0,01412	4,0	+58	+ 518
0,018 »	0,00135	0,01082	4,01	+20,5	+1140
0,270 NaF.....	0,00130	0,01028	3,98	+16	+ 59,2
0,676 LiNO ³	0,00090	0,00724	4,02	-19,7	- 29,1
0,653 MgSO ⁴	0,00091	0,00727	4,0	-18,7	- 28,5
0,183 Ba(NO ³) ²	0,00109	0,00875	4,01	- 2,6	- 14,3
0,40 Sr(NO ³) ²	0,00106	0,00853	4,02	- 5,3	- 12,2
0,20 »	0,00108	0,00868	4,02	- 3,5	- 17,5
1,626 Ca(NO ³) ²	0,00059	0,00476	4,02	-47,3	- 29
0,422 »	0,00094	0,00755	4,01	-16	- 37,9
1,157 Zn(NO ³) ²	0,00032	0,00265	4,09	-71,4	- 61,7
0,468 Co(NO ³) ²	0,00078	0,00621	3,99	-30,3	- 64,7
0,234 »	0,00088	0,00705	4,0	-21,4	- 91,4
0,0576 Co(SO ⁴).....	0,00110	0,00882	4,01	- 1,8	- 31,2
0,241 NiSO ⁴	0,00093	0,00750	4,02	-17	- 70,5
0,171 Cr ² (SO ⁴) ³	0,00083	0,00658	3,98	-25,9	- 151,5
0,085 »	0,00099	0,00791	4,0	-11,6	- 136,5

Dans ce cas également les sels de potassium et de sodium accélèrent la réaction. L'effet du nitrite de sodium est assez curieux. Les coefficients de vitesse, au lieu de décroître quand la concentration diminue, s'élèvent jusqu'à une certaine valeur pour décroître ensuite. On voit que l'effet du sel neutre sur cette réaction est analogue dans l'oxydation du formiate de sodium par l'iode.

On voit aussi que les sels de lithium retardent la réaction, les sels de sodium l'accélèrent dans une certaine mesure, tandis que les sels de potassium l'accélèrent à un degré bien plus élevé. Si nous considérons les éléments du groupe alcalino-terreux, nous voyons qu'ils agissent tous comme de faibles retardateurs. L'effet retardateur décroît avec l'accroissement du

poids atomique des éléments. Cette régularité dans l'effet du sel neutre confirme encore la loi périodique.

e. Formiate de sodium et nitrate d'argent :



Sel (Norm.).	k_2 (moyenne)		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Changement	
	à 25°.	à 40°.		pour 100 de vitesse.	relatif de vitesse.
0.....	0,000209	0,000912	2,67	0	0
0,724 KNO ³	0,000215	0,000938	2,67	+ 2,9	+ 4
0,362 »	0,000212	0,000924	2,67	+ 1,4	+ 3,9
0,336 K ² SO ⁴	0,000190	0,000830	2,67	— 9,1	— 27,1
0,168 »	0,000195	0,000855	2,68	— 6,7	— 40
0,455 NaNO ³	0,000189	0,000832	2,68	— 9,5	— 20,9
1,10 Na ² SO ⁴	0,000153	0,000662	2,65	— 26,8	— 24,3
0,27 NaF.....	0,000184	0,000802	2,67	— 12	— 44,4
1,352 LiNO ³	0,000135	0,000589	2,67	— 35,4	— 26,2
0,681 NH ⁴ NO ³ ...	0,000166	0,000719	2,66	— 20,6	— 30,2
0,183 Ba(NO ³) ² ..	0,000189	0,000822	2,66	— 9,5	— 51,9
0,40 Sr(NO ³) ² ..	0,000165	0,000712	2,65	— 21	— 52,5
0,813 Ca(NO ³) ² ..	0,000135	0,000598	2,70	— 34,9	— 42,9
0,653 MgSO ⁴	0,000137	0,000593	2,65	— 34,4	— 52,6
0,196 ZnSO ⁴	0,000148	0,000649	2,68	— 29,2	— 149
0,39 Cd(NO ³) ² ..	0,000175	0,000773	2,69	— 16,2	— 41,5
0,133 CdSO ⁴	0,000124	0,000549	2,69	— 40,6	— 305
0,0666 »	0,000153	0,000672	2,68	— 26,8	— 402

Dans cette réaction le nitrate de potassium seulement a un effet légèrement accélérateur. Les autres sels sont retardateurs. On voit que, pour les éléments alcalins et alcalino-terreux, l'effet retardateur décroît avec le poids atomique des éléments; les sels de lithium et de calcium sont plus actifs comme retardateurs.

De plus, dans cette réaction, l'ion sulfurique est un retardateur plus puissant que l'ion nitrique.

f. Explication théorique des phénomènes précédents. —

Je me suis alors proposé d'expliquer théoriquement les particularités offertes par la présence des sels neutres sur les vitesses de réactions.

Récemment Walden (1) a montré, avec des solvants autres que l'eau, que la constante diélectrique du dissolvant et que, parallèlement, le pouvoir ionisant augmentent quand les électrolytes y sont dissous. Naturellement alors le degré d'ionisation de l'acide dissous, et aussi la concentration d'ions hydrogène (H^0), doit s'accroître. Pourtant, la vitesse de réaction due à cet acide doit augmenter en présence de sels. Ceci peut expliquer l'effet accélérant de sels neutres sur les réactions chimiques.

Dans cette étude, j'ai montré que l'ion formique ($H.COO'$) est l'agent réducteur avec le chlorure mercurique et l'iode, le sel non dissocié étant inactif. Il se peut que les sels, comme le nitrate de potassium, le nitrate de sodium, etc., augmentent fortement la constante diélectrique de l'eau, ce qui accroît la concentration d'ion formique et, par conséquent, la vitesse de la réaction augmente.

De plus, Walden a montré qu'il y a deux types de sels quant à la grandeur de leurs effets sur la constante diélectrique. Il a observé que dans plusieurs solutions non aqueuses $N(CH_3)_4Cl$ se comporte d'une façon entièrement différente du $CH_3NH_2.HCl$, le premier augmentant beaucoup la constante diélectrique du dissolvant, tandis que le dernier sel a un très petit effet.

Il est possible que, même en solution aqueuse, des sels comme le nitrate de cobalt, le sulfate de zinc, etc., n'augmentent pas le pouvoir ionisant du dissolvant à un degré appréciable, de sorte que la vitesse des réac-

(1) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, t. XXXV, 1913, p. 1649.

tions étudiées ne peut pas augmenter en présence de ces sels.

On est ainsi conduit à expliquer les effets négatifs de certains sels. Il est reconnu en effet que la viscosité du milieu est un facteur de la vitesse d'une réaction.

On voit, dans l'oxydation des formiates par l'iode, le chlorure mercurique et le nitrate d'argent et l'oxydation de l'acide oxalique par l'acide chromique, le sel neutre des éléments de la première colonne verticale de la classification périodique produire un effet ralentissant d'autant plus marqué que la viscosité est plus grande, et c'est cette influence qui domine, lorsque le coefficient d'ionisation de l'eau est peu accru par la présence du sel.

Je terminerai en faisant remarquer que l'hypothèse de la formation d'hydrates de sels neutres; pour expliquer le rôle joué par ces derniers sels, paraît bien invraisemblable, car elle semble inconciliable avec le fait que j'ai nettement observé et se dégageant de l'ensemble des résultats précédents, à savoir, que le coefficient de température est le même en présence de sels neutres qu'en l'absence de ceux-ci.

CONCLUSIONS.

Les résultats acquis au cours de cette étude peuvent se classer de la manière suivante :

1° J'ai montré théoriquement, en reprenant l'hypothèse des molécules actives d'Arrhénius et en négligeant en première approximation les phénomènes de viscosité généralement petits, que les réactions catalysées positivement ont un coefficient de température de vitesse plus petit que celui des réactions faites sans catalyseur, tandis que les réactions catalysées négativement ont un coefficient de température de vitesse plus grand que celui des réactions produites en l'absence de catalyseur.

2° De rares recherches expérimentales avaient été faites dans cette direction ; aucune conclusion n'avait été donnée. J'ai entrepris une étude systématique dans le but de vérifier les conclusions théoriques précédentes ; toutes mes recherches ont porté sur des réactions d'oxydation et de réduction, tantôt en présence de catalyseurs positifs, tantôt avec des catalyseurs négatifs.

La plupart de mes expériences ont eu lieu entre 25° et une température ne dépassant pas 60° ; exceptionnellement celle-ci a atteint 100°.

Les catalyseurs employés ont été ou chimiques ou actiniques.

3° J'ai montré que le coefficient de température des vitesses de réduction de l'acide chromique par l'acide formique, ou par l'acide phosphoreux, était nettement abaissé en présence de catalyseurs chimiques positifs.

4° J'ai constaté, dans les réactions de réduction de l'acide chromique par l'acide oxalique, l'acide formique et l'acide phosphoreux, du chlorure mercurique par le formiate de sodium, et du nitrate d'argent par le formiate de sodium, en présence de catalyseurs chimiques négatifs, dont le nombre total a été 13, que le coefficient de température de la vitesse de réaction est notablement plus élevé qu'en l'absence de catalyseur.

5° Pour être dans des conditions comparables je me suis assuré, dans tous les cas qui précèdent, que l'ordre de la réaction était le même en la présence qu'en l'absence de catalyseur et par là j'ai été amené à faire une étude de l'ordre de ces réactions ; dans tous les cas, à l'exception de la réduction de l'acide chromique par l'acide phosphoreux, j'ai pu donner des conclusions nettes quant à l'ordre de ces réactions.

6° Dans un seul cas, j'ai observé une exception aux conclusions théoriques énoncées tout d'abord ; lors de la réduction de l'acide chromique par l'acide oxalique, le coefficient de température est plus grand en présence du sulfate de manganèse, jouant le rôle de catalyseur positif, qu'en son absence ; cette anomalie apparente s'explique, parce que l'ordre de la réaction n'est pas le même dans les deux cas.

En outre, dans l'oxydation du formiate de sodium par l'iode en présence du catalyseur négatif, iodure de potassium, le coefficient de température ne change pas avec la concentration du catalyseur ; on explique aisément ce fait par le changement de viscosité avec la température des solutions d'iodure de potassium.

7° En comparant les vitesses de réduction du chlorure mercurique par le formiate de sodium et l'acide formique, j'ai constaté quantitativement que ce sont les ions formiques $\text{H.COO}'$ et non les molécules entières H.COOH qui sont actifs ; j'ai pu observer d'une manière

qualitative que ce sont, au contraire, les molécules entières et non les ions négatifs qui sont actives dans la réduction de l'acide chromique par l'acide formique et l'acide oxalique.

8° J'ai étudié trois cas de catalyse photochimique, réduction de l'acide chromique par le sulfate de quinine, et oxydation de l'oxalate de potassium par l'iode et le chlorure mercurique ; j'ai fait une étude complète, ordre de réaction compris, de l'oxydation de l'oxalate de potassium par l'iode ; j'ai étudié les deux autres seulement dans l'obscurité ; dans les trois cas la lumière catalyse positivement et l'on a un abaissement très marqué du coefficient de température ; dans le cas notamment de l'oxalate de potassium et de l'iode, la valeur du coefficient de température passe de 6,73 (obscurité) à 3,40 (lumière diffuse).

9° Les recherches qui précèdent m'ont suggéré l'idée qu'il y avait une relation entre l'ordre de réaction et le coefficient de température ; à ce point de vue, des conclusions contradictoires avaient été formulées.

De l'examen d'un grand nombre d'expériences faites par des auteurs très divers et en ne retenant que les résultats relatifs au même intervalle de température (25°-40°), j'ai dégagé cette conclusion que *le coefficient de température de vitesse de réaction est en moyenne d'autant plus petit que l'ordre est plus élevé* (en accord avec von Halban) : conclusion applicable aux réactions pseudo-unimoléculaires à condition de faire intervenir l'ordre vrai et non l'ordre apparent (I) (en désaccord avec von Halban).

J'ai donné un essai d'explication de cette relation expérimentale, basé sur la théorie cinétique.

10° J'ai étudié expérimentalement l'influence des sels neutres sur cinq des types de réactions d'oxydation exposés précédemment ; il y a généralement une faible

accélération de vitesse, mais quelquefois diminution. Le coefficient de température n'est généralement pas changé en présence de sels neutres. L'effet relatif sur le changement de vitesse est plus grand en solution diluée qu'en solution concentrée.

J'ai essayé d'expliquer ces résultats par l'accroissement de constante diélectrique observé par Walden lorsqu'on ajoute des sels à des solvants autres que l'eau.

J'adresse mes meilleurs remerciements à mes maîtres MM. G. Urbain, J. Perrin et F. Bourion pour leurs précieux conseils ; j'exprime aussi toute ma gratitude à M. F. Bourion et à M^{lle} J. Mestre, leur aide m'ayant été extrêmement précieuse dans la rédaction de mon travail.

Je dois également des remerciements sincères au Comité des dons du gouvernement de la Société Royale (Londres) et au Comité du Fonds Van't Hoff pour deux dons qui ont couvert une partie des dépenses occasionnées par cette étude.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Fluorescence.

Vu et approuvé :

Paris, le 26 décembre 1918.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 26 décembre 1918.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. POINCARÉ.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}

59299 Quai des Grands-Augustins, 55.
